

UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID
DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE LOS MATERIALES
E INGENIERÍA METALÚRGICA



COMPORTAMIENTO A FRACTURA DE RESINAS EPOXI
CARGADAS CON PARTÍCULAS DE CARBURO DE SILICIO:
INFLUENCIA DE LA PROPORCIÓN
Y SILANIZACIÓN DE LAS PARTÍCULAS

PROYECTO FIN DE CARRERA
INGENIERÍA TÉCNICA INDUSTRIAL: MECÁNICA

AUTOR:
RAÚL IGNACIO GARCÍA SÁNCHEZ

DIRECTOR: JUAN CARLOS DEL REAL ROMERO
TUTOR: JUANA ABENOJAR BUENDIA



AGRADECIMIENTOS

Parece que fue ayer mi primer día de clase en un aula de esta Universidad, y casi sin darme cuenta estoy escribiendo los agradecimientos en el Proyecto de Fin de Carrera. He recorrido un duro camino desde entonces experimentando multitud de sentimientos, unas veces rabia e impotencia por no obtener los resultados esperados y otras veces satisfacción por resultados conseguidos gracias a esfuerzo y dedicación. Este Proyecto significa el fin de ese camino a lo largo del cual he tenido la oportunidad de madurar, y adquirir una necesaria formación para la etapa laboral que comienzo.

En primer lugar quisiera agradecer a Juan Carlos del Real su ayuda y apoyo sin los cuales habría sido imposible realizar este Proyecto, y también a los profesores del departamento de Materiales de la Universidad Carlos III Miguel Ángel y Juani por darme tantas facilidades para terminarlo a tiempo. No me olvido de agradecer a Fernando y a Javier su ayuda cuando la necesité en los laboratorios del departamento de Química y Materiales de la Universidad Pontificia de Comillas (ICAÍ).

Durante la Carrera he compartido buenos y malos momentos con muchos compañeros, algunos de ellos terminaron, y otros se quedaron en el camino, pero sólo tengo palabras de agradecimiento para todos ellos: Ana, Lourdes, Silvia, Miguel, Bárbara, Javi, Natalia, Bea, Paula, Nacho, Sergio y un largo etc., pero en especial a Jesús, David, Nachete y Jaime, mis hermanos en la universidad.

El agradecimiento más emotivo es para mi familia y mi tío Francisco, que han confiado en mí y me han apoyado siempre, en especial a mis padres por haber tenido tanta paciencia, y a Cristina por haber conseguido que retomara mi interés por la carrera devolviéndome la fe en mis posibilidades.

A todos ellos, muchas gracias.



INDICE

1. RESUMEN.....	5
2. ABSTRACT.....	6
3. OBJETIVO	7
4. MEMORIA DESCRIPTIVA	8
4.1. INTRODUCCIÓN	8
4.1.1. <i>Polímeros</i>	8
4.1.2. <i>Estructura molecular</i>	8
4.1.3. <i>Tipos de polímeros según la cadena</i>	10
4.1.3.1. Polímeros lineales	10
4.1.3.2. Polímeros ramificados	10
4.1.3.3. Polímeros entrecruzados.....	10
4.1.3.4. Polímeros reticulados	10
4.1.4. <i>Clasificación general de los polímeros</i>	11
4.1.4.1. Polímeros termoplásticos	12
4.1.4.2. Polímeros termoestables	12
4.2. ANTECEDENTES	14
4.3. MATERIALES COMPUESTOS	15
4.3.1. <i>Estructura</i>	16
4.3.2. <i>Tipos de materiales compuestos según su refuerzo</i>	16
4.3.3. <i>Materiales compuestos reforzados con partículas</i>	17
4.3.4. <i>Materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con partículas</i>	18
4.4. MATERIALES EMPLEADOS EN LOS ENSAYOS, INTRODUCCIÓN TEÓRICA	20
4.4.1. <i>Resinas Epoxi</i>	20



4.4.2. Resinas epoxi cargadas con partículas	23
4.4.3. Carburos de Silicio	23
4.4.4. Promotores de la adhesión y agentes de enlace o acoplamiento.....	25
4.5. MECÁNICA DE LA FRACTURA.....	26
4.5.1. Introducción.....	26
4.5.2. Determinación teórica.....	31
5. MEMORIA EXPERIMENTAL	35
5.1. MATERIALES UTILIZADOS	35
5.1.1. Silicona, moldes para fabricación de probetas	35
5.1.2. Resina Epoxi y endurecedor.....	35
5.1.3. Partículas de Carburo de Silicio	36
5.1.4. Silano	37
5.1.4.1. Hidrólisis.....	38
5.2. FABRICACIÓN DE PROBETAS	39
5.2.1. Proceso de fabricación	39
5.2.2. Procedimiento de silanización	39
5.2.3. Geometría de las probetas y de la máquina de ensayos.....	40
5.2.3.1. Ensayo de fractura (SENB)	40
5.2.3.2. Ensayo de flexión	43
5.3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	45
5.3.1. Ensayo de fractura (SENB)	45
5.3.2. Ensayo de flexión	47
5.3.3. Condiciones de los ensayos.....	50
5.3.4. Cálculo de densidades	50
5.3.4.1. Densidad teórica.....	50
5.3.4.2. Densidad experimental	51



5.3.4.3. Densidad relativa.....	51
5.3.5. SEM, microscopía electrónica de barrido.....	52
6. RESULTADOS.....	54
6.1. CÁLCULO DE DENSIDADES.....	54
6.2. RESULTADOS DE LOS ENSAYOS.....	56
6.3. ESTUDIO MICROESTRUCTURAL.....	59
7. CONCLUSIONES.....	66
8. LINEAS DE TRABAJO FUTURAS	68
9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69
10. ANEXOS	71
10.1.SILICONA, MOLDES PARA FABRICACIÓN DE PROBETAS.....	71
10.2.PROPIEDADES POSTCURADO DE LA RESINA EPOXI.....	72
10.3.PROPIEDADES DEL SIC	73
10.4.FORMULACIÓN Y PROPIEDADES DE LOS SILANOS.....	74
10.5.ÚTILES Y APARATOS DE MEDIDA	75
10.6.CÁLCULO DE LOS FACTORES DE CALIBRACIÓN $f(A/W)$ Y $\Phi(A/W)$	77



1. RESUMEN

Cada aplicación en ingeniería exige un material específico donde los materiales compuestos son los protagonistas. Se aprovecha lo mejor de varios materiales distintos, para formar un solo material que satisfaga una necesidad concreta.

Este proyecto analiza diversos parámetros de influencia en el comportamiento de materiales poliméricos, en concreto de las resinas epoxi. Las variables objeto del estudio son:

- Proporción de partículas de carburo de silicio (SiC) con las que se reforzarán los materiales poliméricos.
- Silanización de dichas partículas para conseguir mejor adherencia a la matriz.
- Tipo de probeta utilizada en cada ensayo según la normativa escogida.

La parte teórica consistirá en el cálculo de los valores de tenacidad y energía en la fractura del material utilizando las ecuaciones de la normativa vigente y los resultados de los ensayos, y a su vez una interpretación de dicha normativa para realizarlos.

La parte experimental del proyecto la ocupará la caracterización mecánica de los composites, que se hará mediante las medidas de resistencia en el ensayo de fractura y el ensayo de flexión. Además se observarán las superficies de fractura en las probetas mediante un microscopio electrónico para determinar el grado de anclaje del carburo de silicio en la matriz epoxi. También se intentará optimizar el proceso de preparación de probetas del ensayo de fractura, para conseguir iniciar la grieta correctamente antes de ensayarlas.

Finalmente con los resultados experimentales obtenidos se podrán extraer unas conclusiones, que aplicadas a los estudios en este campo abren un amplio abanico de posibilidades y aplicaciones en diversos procesos industriales.



2. ABSTRACT

The engineering applications need a specific material, so composites are the solution. The best properties of some materials are exploited to obtain a single material which satisfies a concrete necessity.

This research analyzes some influence parameters in the behaviour of the polymeric materials, specifically for the epoxy resins. The variables to studying are the following:

- Silicon carbide (SiC) particles proportion as reinforcement in polymeric materials.
- Coating the SiC particles in order to improve better adhesión between the the matrix and them.
- The sort of specimens used in each test according to the selected guideline.

The theoretical part will consist of in the calculate of the resilience and energy values on the break of the material using the equations in accordance with the law currently in force and the results of the test and at the same time an interpretation of the said regulation in order to carry out it.

The experimental part of the projection will be occupy the mechanic characterization of the composites which will be done through the measurement of strenght in a three point bending test. Besides, the break surface will be observed in the flasks through an electron microscope in order to fix the Silicon Carbide anchorage in the epoxi resin. It will be tried to improve the preparation process of three point bending test specimens in order to achieve a correct beginning of crack before the experiment.

Finally, with the obtained experimental results could be removed some conclusions, which applied to the researchs on this subject open up a range of possibilities and applications on many industrial processes.



3. OBJETIVO

El objetivo principal de este proyecto es el estudio del comportamiento de una resina epoxi, sometida a ensayos de fractura según la normativa vigente sobre tenacidad a la fractura, y a ensayos de flexión según la normativa correspondiente, que se explicarán más adelante.

Para ello se han fabricado varios lotes de probetas distintos para realizar los ensayos necesarios para obtener unos resultados homogéneos. La diferencia entre unos lotes y otros consiste en ir variando la concentración de partículas, y a su vez someter a éstas a un tratamiento de silanización para conseguir mejorar su anclaje en la matriz polimérica, observando el grado de unión entre el cerámico y la matriz. Con todas estas variaciones pretendemos comprobar si se mejoran las características del material al cargarlo con partículas cerámicas, y ensayar las probetas a los dos tipos de ensayos mencionados anteriormente. También es objeto de este proyecto el estudio de densidades de los distintos materiales compuestos obtenidos al variar la concentración de partículas, comprobando en qué grado varían dichas densidades.

Además, en estudios anteriores que se mencionarán en el apartado de antecedentes 4.2 se detectó un fallo a la hora de realizar las entallas de las probetas, ya que al iniciar la grieta con el método que recomienda la norma las probetas se rompían antes de poder ser ensayadas. Por tanto es también objetivo de este proyecto optimizar el método de iniciación de la grieta para poder ensayar las probetas correctamente.



4. MEMORIA DESCRIPTIVA

4.1. Introducción

4.1.1. Polímeros

La palabra polímero literalmente significa “muchas piezas” [1], pues deriva del griego poli (muchos) y meros (partes). Puede considerarse que un material sólido polimérico está formado por muchas partes químicamente enlazadas como unidades enlazadas entre sí para formar un sólido. En efecto, un polímero está compuesto por moléculas de gran tamaño [2] (macromoléculas) basadas en entidades estructurales llamadas “unidades monoméricas” que se repiten a lo largo de cadenas. Dentro de cada molécula, los átomos están unidos mediante enlaces interatómicos covalentes.

4.1.2. Estructura molecular

Las características de un polímero dependen, además de la forma y del peso molecular (el cual viene dado por el número de átomos de la cadena), de las diferencias en la estructura de las cadenas moleculares.

Las cadenas con enlaces sencillos son capaces de rotar y curvarse en tres dimensiones.

Si tenemos en cuenta el sumatorio de la capacidad de rotación de cada enlace (Figura 4.1), tenemos que una simple cadena molecular compuesta de muchos átomos puede adquirir una forma parecida a la representada esquemáticamente en la Figura 4.2, con multitud de dobleces, torceduras y pliegues.

Algunos polímeros consisten en un gran número de largas cadenas de moléculas que pueden doblarse, enrollarse y plegarse de modo parecido al esquematizado en la Figura 4.2. Este comportamiento hace que las cadenas vecinas se entremezclen y se enreden extensamente. Muchas características importantes de los polímeros se deben a esta maraña molecular, como, por ejemplo, la gran elasticidad del caucho.



Algunas de las características mecánicas y térmicas de los polímeros son función de la capacidad de los segmentos de cadenas para rotar en respuesta al esfuerzo aplicado o a las vibraciones térmicas. La flexibilidad rotacional depende de la estructura y de la química de la unidad monomérica. La sustitución de átomos por grupos atómicos también restringe el movimiento rotacional de las cadenas.

Las técnicas modernas de síntesis de polímeros permiten un gran control sobre varias posibilidades estructurales. Las principales se describen a continuación.

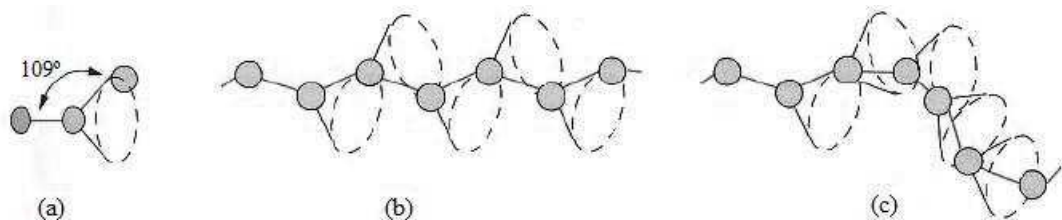


Figura 4.1. Representaciones esquemáticas de cómo la posición de los átomos de carbono influye en la forma de las cadenas de polímeros. En (a), el átomo que está más a la derecha puede hallarse en cualquier punto del círculo discontinuo y formar siempre un ángulo de aproximadamente 109° con el enlace de los otros dos átomos. Se generan segmentos de cadena rectos y torcidos cuando los átomos del esqueleto se sitúan como en (b) y (c), respectivamente. [3]

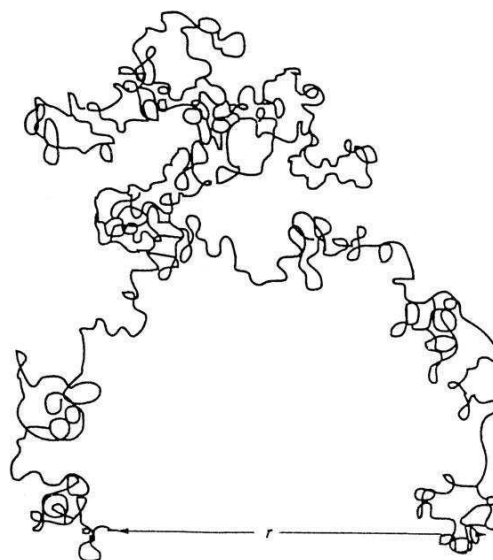


Figura 4.2. Representación esquemática de una cadena molecular de un polímero simple que tiene numerosos pliegues producidos por las rotaciones de los enlaces. [4]



4.1.3. Tipos de polímeros según la cadena

4.1.3.1. Polímeros lineales

En un polímero lineal las unidades monoméricas se unen unas a otras formando cadenas sencillas. Estas largas cadenas son flexibles, se puede ver esquematizado en la Figura 4.3.a, donde cada círculo representa una unidad monomérica. Las cadenas de los polímeros lineales pueden unirse entre sí por fuerzas de van der Waals. Polietileno, cloruro de polivinilo, poliestireno, polimetacrilato de metilo, nylon y fluorocarbonos son algunos polímeros de estructura lineal.

4.1.3.2. Polímeros ramificados

Son aquellos cuya cadena principal está conectada lateralmente con otras cadenas secundarias, como está esquematizado en la Figura 4.3b. Las ramas, que forman parte de la cadena molecular principal, son el resultado de las reacciones locales que ocurren durante la síntesis del polímero. La eficacia del empaquetamiento de la cadena se reduce con las ramificaciones y, por tanto, también disminuye la densidad del polímero.

4.1.3.3. Polímeros entrecruzados

En los polímeros entrecruzados, cadenas lineales adyacentes se unen transversalmente en varias posiciones mediante enlaces covalentes, como está representado en la Figura 4.3c. El entrecruzamiento se realiza durante la síntesis o por reacciones químicas irreversibles que normalmente ocurren a elevada temperatura. A menudo el entrecruzamiento va acompañado por la adición mediante enlace covalente de átomos o moléculas a las cadenas. Muchos de los materiales elásticos de caucho están entrecruzados.

4.1.3.4. Polímeros reticulados

Las unidades monoméricas trifuncionales, que tienen tres enlaces covalentes activos, forman redes tridimensionales en lugar de las cadenas lineales generadas por las unidades monoméricas bifuncionales como se observa en la Figura 4.3d. Los polímeros compuestos por unidades trifuncionales se denominan polímeros reticulados. Un polímero entrecruzado, prácticamente, se puede clasificar como polímero reticulado.



Estos materiales tienen propiedades mecánicas y térmicas específicas. Los polímeros epoxi y los fenolformaldehído pertenecen a este grupo.

Conviene recordar que algunos polímeros no pertenecen a un solo grupo. Por ejemplo, un polímero predominantemente lineal puede tener algún número limitado de ramas y de entrecruzamiento o de reticulación bidimensional.

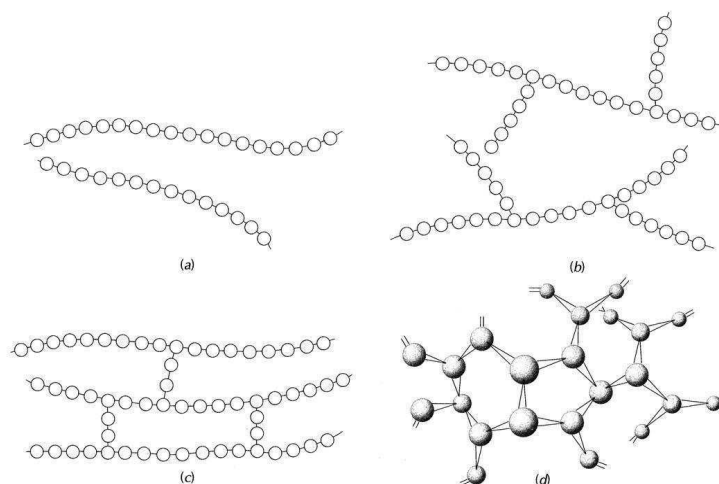


Figura 4.3. Estructuras moleculares de los polímeros: (a) lineal, (b) ramificada, (c) entrecruzada y (d) reticulada (tridimensional). Los círculos representan unidades monoméricas. [3]

4.1.4. Clasificación general de los polímeros

Los polímeros pueden clasificarse según sus propiedades físicas en dos grandes grupos: plásticos y elastómeros [2]. Los elastómeros o cauchos pueden deformarse grandemente de forma elástica cuando se les aplica una fuerza y pueden volver a su forma original (o casi) cuando se elimina la fuerza. Los plásticos pueden dividirse en dos clases, termoplásticos y termoestables, dependiendo de la estructura química de su enlace.

Los plásticos tienen una amplia variedad de combinaciones de propiedades. Algunos son muy duros y frágiles; otros son flexibles y presentan tanto elasticidad como plasticidad al estar sometidos a un esfuerzo, y, a veces, experimentan gran deformación antes de la rotura.

Los polímeros clasificados como plásticos pueden tener cualquier grado de cristalinidad y todas las estructuras y configuraciones moleculares (lineal, ramificada, etc.).



4.1.4.1. Polímeros termoplásticos

Los termoplásticos se ablandan al calentarse (a veces funden) y se endurecen al enfriarse, manteniendo la forma a la que fueron moldeados (estos procesos son totalmente reversibles y pueden repetirse un buen número de veces sin cambio significativo de sus propiedades). Estos materiales normalmente se fabrican con aplicación simultánea de calor y de presión. A nivel molecular, la mayoría de los termoplásticos [1] consisten en cadenas principales muy largas de átomos de carbono enlazados entre sí. Algunas veces también se encuentran enlazados en la cadena principal de forma covalente átomos de nitrógeno, oxígeno o azufre. Puede suceder que átomos o grupos de átomos se enlacen de forma covalente a la cadena principal de átomos. En los termoplásticos las largas cadenas moleculares se enlazan entre sí mediante enlaces secundarios. A medida que la temperatura aumenta [2], la fuerza de los enlaces secundarios se debilita (porque la movilidad molecular aumenta) y esto facilita el movimiento relativo de las cadenas adyacentes al aplicar un esfuerzo.

La degradación irreversible se produce cuando la temperatura de un termoplástico fundido se eleva hasta el punto que las vibraciones moleculares son tan violentas que pueden romper los enlaces covalentes. Los termoplásticos son relativamente blandos y dúctiles. La mayoría de los polímeros lineales y los que tienen estructuras ramificadas con cadenas flexibles son termoplásticos.

4.1.4.2. Polímeros termoestables

Los polímeros termoestables se endurecen al calentarse y no se ablandan al continuar calentando. No pueden ser refundidos [1] y remodelados en otra forma, sino que se degradan o descomponen al ser calentados a temperaturas demasiado altas. Por ello, los polímeros termoestables no pueden reciclarse. El calor es necesario para que el polímero mantenga permanentemente la forma. Hay, sin embargo, muchos polímeros termoestables que fraguan o curan a temperatura ambiente, solamente con una reacción química. Los polímeros termoestables sin refuerzos se ven endurecidos por la generación de una red de enlaces covalentes en toda la estructura del material, los cuales se



producen entre cadenas moleculares contiguas. La red covalente se produce por reacción química con el material termoestable después de la colada o durante el prensado bajo calor y presión. Estos enlaces [2] dificultan los movimientos de vibración y de rotación de las cadenas a elevadas temperaturas. Generalmente el entrecruzamiento es extenso: del 10 al 50% de las unidades monoméricas de las cadenas están entrecruzadas. Sólo el calentamiento a temperaturas excesivamente altas causa rotura de estos enlaces entrecruzados y degradación del polímero. La mayoría de los polímeros termoestables consisten en una red covalente de átomos de carbono enlazados entre sí para formar un sólido rígido. Algunas veces el nitrógeno, oxígeno y azufre se enlazan de forma covalente en la red de la estructura reticular del polímero termoestable.

Los polímeros termoestables generalmente son más duros, más resistentes y más frágiles que los termoplásticos y tienen mejor estabilidad dimensional. La mayoría de los polímeros entrecruzados y reticulados, como el caucho vulcanizado, los epoxi y las resinas fenólicas y de poliéster, son termoestables. Debido a la red de enlaces covalentes, estos materiales tienen relativamente alta resistencia, módulo elástico y rigidez respecto a los materiales plásticos. Por ejemplo, la resistencia a la tensión de la resina fenólica moldeada es de unos 9 ksi (62,053 MPa), de los poliésteres de unos 10 ksi (64,948 MPa), y de la resina epoxi es de unos 12 ksi (82,737 MPa), [5]. Todos estos materiales tienen baja ductilidad debido a su estructura reticular de enlaces covalentes.



4.2. Antecedentes

Existen estudios anteriores en forma de artículo [6], [7] y [8] en los que se ha estudiado el comportamiento de determinados materiales polímero-cerámico, compuestos por matrices de resina epoxi cargada con partículas de carburo de silicio como materiales adhesivos resistentes a desgaste, en concreto algunas resinas de la gama Hysol de la marca HENKEL. Las partículas cerámicas con las que se cargaban las matrices poliméricas variaban en la proporción de carga y también en el tamaño de partícula, siendo las probetas ensayadas sometidas a desgaste y flexión. El ensayo de desgaste realizado era el pin-on-disc en el que se utilizaba como pin bolas de alúmina de 6mm de diámetro y una fuerza aplicada de 15N. En dichos estudios se concluía que el método de fabricación de las probetas no era el más adecuado por crearse gran porosidad en el material, disminuyendo las propiedades mecánicas así como su densidad. Asimismo se observó una mala adherencia de las partículas, y se comprobó que al cargar con nanopartículas la resistencia a desgaste aumentaba siendo el coeficiente de fricción ligeramente mayor, aunque el efecto de la adición de los carburos de silicio no era igual para todos los tipos de resina, por lo que no seguía un patrón claro. Además existe también un Proyecto de Fin de Carrera en el que se estudiaba el comportamiento térmico y mecánico de un epoxi cargado con otro tipo de partículas. [9]

También se han redactado varios artículos relacionados [10] con este proyecto y publicados por “*ScienceDirect*”, en los que se observaba un incremento en el módulo elástico y la resistencia a fractura al cargar los materiales poliméricos con nanopartículas de silicio.

Existen otros artículos publicados [11] y [12] por la web “*Institute of Physics Publishing*” en los que se estudiaba la optimización de la dispersión de nanopartículas de carburo de silicio en polímeros, demostrando que son potenciales candidatos para aplicaciones estructurales por sus buenas propiedades mecánicas (resistencia, rigidez y dureza), y químicas (resistencia a la corrosión y oxidación).



4.3. Materiales compuestos

Aunque no existe una definición ampliamente aceptada de qué es un material compuesto, se puede definir como un sistema de materiales constituido por una mezcla o combinación de dos o más micro o macro-constituyentes que difieren en forma y composición química y que son esencialmente insolubles entre sí [1].

Realmente, la dificultad de definir un material compuesto radica en las limitaciones de tamaño que imponemos a los constituyentes del material, sin embargo, en ingeniería un material compuesto hace referencia habitualmente a un material formado por constituyentes de tamaño de rango micra a macro, favoreciendo incluso el macrotamaño.

La importancia de un material compuesto para la ingeniería radica en que dos o más materiales distintos se combinan para formar un material compuesto cuyas propiedades sean superiores, o en algún modo más importantes que las de sus componentes por separado.

La mayoría de las aplicaciones modernas [2] requieren materiales con una combinación inusual de propiedades, imposible de conseguir directamente en la naturaleza. Frecuentemente, los materiales más resistentes son relativamente densos; además, un incremento de la resistencia y de la rigidez se traduce generalmente en una disminución de la resistencia al impacto. Así pues, se pretende que un material compuesto sea un material multifase que conserve una proporción significativa de las propiedades de las fases constituyentes de manera que presente la mejor combinación posible. Las fases constituyentes deben ser químicamente distintas y separadas por una interfase.

La mayoría de los materiales compuestos se han creado para mejorar la combinación de propiedades mecánicas tales como rigidez, tenacidad y resistencia a la tracción a temperatura ambiente y a elevadas temperaturas.



4.3.1. Estructura

La mayor parte de los materiales compuestos están formados por dos fases: una, llamada matriz, es continua y rodea a la otra fase, denominada fase dispersa o refuerzo. Las propiedades de los compuestos son función de las propiedades de las fases constituyentes, de sus proporciones relativas y de la geometría de los refuerzos. “Geometría de los refuerzos” significa, en este contexto, la forma, el tamaño, la distribución y la orientación de las partículas. La matriz es la encargada de recibir las solicitaciones exteriores, transmitir los esfuerzos al refuerzo y definir y mantener la geometría de la pieza. Por su parte, los refuerzos confieren al material las características buscadas y fundamentalmente absorber los esfuerzos que transmite la matriz. La intercara es una región bien definida que separa a los distintos constituyentes en un material compuesto. [9]

4.3.2. Tipos de materiales compuestos según su refuerzo

Independientemente del material utilizado como matriz, existen distintos tipos de materiales compuestos según la disposición y geometría del refuerzo. La Figura 4.4 muestra un esquema simple para clasificar los materiales compuestos que, en esencia, consta de tres divisiones: compuestos reforzados con partículas, compuestos reforzados con fibras y compuestos estructurales; además, existen dos subdivisiones para cada una. Las partículas de la fase dispersa de los materiales compuestos reforzados con partículas son equiaxiales (es decir, las dimensiones de las partículas son aproximadamente iguales en todas las direcciones); la fase dispersa de los materiales compuestos reforzados con fibras tiene la geometría de una fibra (es decir, una relación longitud-diámetro muy alta). Los materiales compuestos estructurales son materiales compuestos combinados con materiales homogéneos. [9]

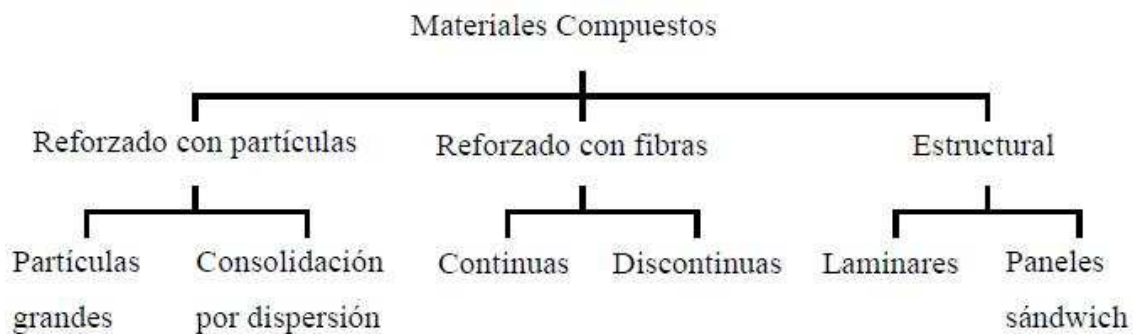


Figura 4.4. Clasificación de los materiales compuestos según su refuerzo. [9]

4.3.3. Materiales compuestos reforzados con partículas

Los materiales compuestos reforzados con partículas se caracterizan por tener unos refuerzos que presentan aproximadamente la misma dimensión en todas las direcciones (equiaxiales). Se subdividen en reforzados con partículas grandes y consolidados por dispersión. Esta distinción se fundamenta en el mecanismo de consolidación o de reforzamiento. El término "grande" se utiliza para indicar que las interacciones matriz-partícula no se pueden describir a nivel atómico o molecular, sino mediante la mecánica continua. En la mayoría de los materiales compuestos la fase dispersa es más dura y resistente que la matriz y las partículas de refuerzo tienden a restringir el movimiento de la matriz en las proximidades de cada partícula. El grado de reforzamiento o de mejora del comportamiento mecánico depende de la fuerza de cohesión en la intercara matriz-partícula, y es tanto más efectivo cuantas más pequeñas sean las partículas y cuanto mejor distribuidas estén en la matriz.

Las partículas de los materiales compuestos consolidados por dispersión normalmente son mucho más pequeñas: los diámetros tienen de 10 a 100 nm. Las interacciones matriz-partícula que conducen a la consolidación ocurren a nivel atómico o molecular.

Mientras la matriz soporta la mayor parte de la carga aplicada, las pequeñas partículas dispersas dificultan o impiden el desplazamiento de dislocaciones. De este modo se restringe la deformación plástica de tal manera que aumenta el límite elástico, la resistencia a la tracción y la dureza. Presentan como ventaja el mantenimiento del incremento de resistencia a elevadas temperaturas durante prolongados periodos de tiempo. [9]



4.3.4. Materiales compuestos de matriz polimérica reforzados con partículas

La incorporación de cargas en materiales poliméricos produce modificaciones en todas sus propiedades: mecánicas, térmicas, eléctricas, etc. que dependen del tipo y forma de las partículas, algunas veces son benéficas, aumentando el número de aplicaciones con respecto a las del material matriz mientras que otras veces deterioran sus propiedades. Generalmente aparecen tensiones internas generadas durante el proceso de fabricación como consecuencia de la diferencia que existe entre los coeficientes de expansión térmica de cada una de las fases. Estas tensiones internas modifican el comportamiento mecánico del compuesto y su valor depende además del proceso de curado, del tipo, cantidad y dispersión de la carga en la matriz. En ocasiones el proceso de fabricación de probetas de este tipo de materiales provoca una disminución de la densidad, debido a la oclusión de aire en el interior de la matriz, lo cual repercute negativamente en las propiedades mecánicas del material compuesto resultante.

Tradicionalmente se han venido utilizando los óxidos metálicos de origen natural como cargas de los materiales poliméricos para reducir sus costes y modificar sus características. En los últimos años el estudio detallado de la química de los polímeros está permitiendo su utilización como materiales de altas prestaciones utilizando las denominadas cargas funcionales:

- La utilización de óxidos metálicos como reactivos que mejoran la cinética de la polimerización, aumentando el entrecruzamiento de las cadenas y por tanto sus características mecánicas. Es el caso de la utilización de óxido de magnesio como agente entrecruzante del poliéster.
- La utilización de diferentes tipos de sílice pirogénica y las cantidades añadidas, modifican las características de los acrílicos, habiéndose modelizado matemáticamente la influencia de las cargas de sílice en la viscosidad de sus resinas.

Existen diferentes formas de introducir las partículas en el polímero. Por un lado se pueden incorporar usando métodos químicos, introduciendo las partículas en la formulación orgánica del material, y por otro lado métodos mecánicos en los que se aplican altas velocidades de cizalla para poder



dispersar el polvo en el polímero sin que se produzcan aglomeraciones, sobre todo cuando se introducen nanopartículas, que no es el caso que nos ocupa en este proyecto. Cuando se tienen matrices termoplásticos el principal método para obtener composites es utilizar métodos de extrusión. Si la resina es termoestable de baja viscosidad hay que utilizar otras tecnologías de mezcla. Estas técnicas dispersantes de alta energía utilizan un disco rotatorio de metal que gira a gran velocidad dando a la mezcla energía de cizalla suficientemente alta. Otra forma de dispersar las partículas es la aplicación de vibración por ultrasonidos, que ayuda a mejorar el estado de dispersión de las partículas. Con los métodos químicos se puede generar, en polímeros termoestables las nanopartículas “in situ”, no produciéndose aglomerados. [7] y [8]



4.4. Materiales empleados en los ensayos, introducción teórica

Todas las probetas ensayadas tienen una base común de resina [13] epoxi. Se diferencian en las dimensiones, según estén destinadas al ensayo de flexión o de fractura, y en la concentración del refuerzo de SiC cuya granulometría también es común para todas ellas. Por último también existe diferencia entre probetas con partículas sometidas a un proceso de silanización y probetas con partículas sin silanizar.

4.4.1. Resinas Epoxi

Se puede considerar como resina [6] las sustancias que sufren un proceso de polimerización o secado dando lugar a productos sólidos siendo en primer lugar líquidas.

Las resinas epoxi [1] son una familia de materiales termoestables poliméricos que no generan productos de reacción durante el curado (entrecruzamiento) y por ello tienen poca contracción al curar. Tienen buena adhesión sobre los materiales, buena resistencia química y ambiental, buenas propiedades mecánicas y como aislante eléctrico.

Las resinas epoxi se caracterizan por tener dos o más grupos epoxi por molécula. La estructura química de un grupo epoxi se muestra en la Figura 4.5.

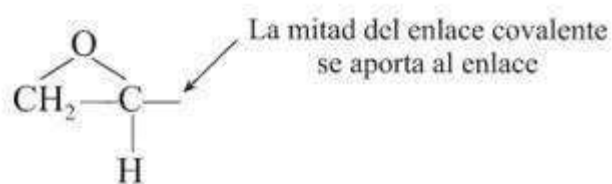


Figura 4.5. Esquema de la estructura química de un grupo epoxi. [9]

La mayoría de las resinas epoxi comerciales tienen la estructura química general mostrada en la Figura 4.6.

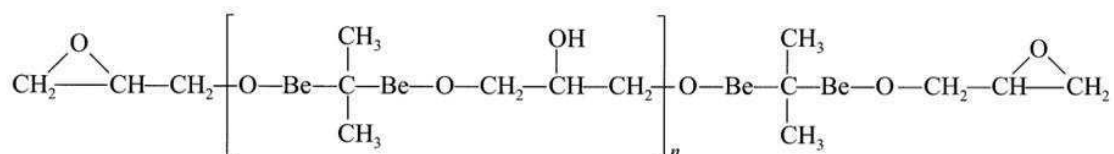


Figura 4.6. Esquema de la estructura general de las resinas epoxi. [9]



Donde Be = anillo de benceno. Para líquidos el valor de n en la estructura es usualmente igual a 1. Para resinas sólidas n es 2 o mayor. Hay también otros tipos de resinas epoxi que tienen diferentes estructuras a la mostrada anteriormente.

Para formar materiales sólidos termoestables, las resinas epoxi deben curar mediante el uso de agentes de curado o entrecruzamiento y/o catalizadores para desarrollar las propiedades deseadas.

Los grupos epoxi e hidroxilo (-OH) son las localizaciones de la reacción para los entrecruzamientos. Los agentes de entrecruzamiento incluyen productos de condensación como aminas, anhídridos y aldehídos.

Algunas resinas epoxi forman entrecruzamientos mediante el uso de un agente de curado, mientras que otras pueden experimentar reacción entre sus propios puntos activos de reacción bajo la presencia de un catalizador adecuado. En la reacción de la Figura 4.7 los anillos de epoxi se abren y los átomos de hidrógeno de la diamina forman grupos -OH que son puntos de reacción para posteriores entrecruzamientos.

Una característica importante de esta reacción es que no se generan subproductos.

Pueden utilizarse muchas clases diferentes de aminas para el entrecruzamiento de las resinas epoxi.

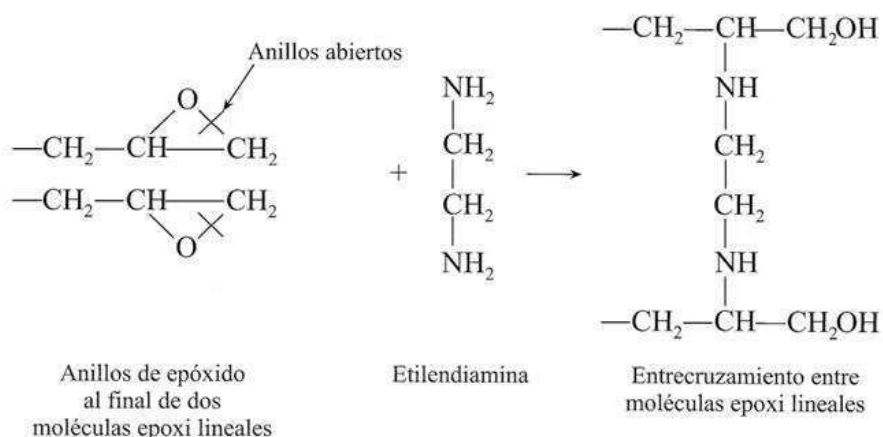


Figura 4.7. Reacción de los anillos de epoxi en los extremos de dos moléculas lineales de epoxi con etilendiamina para formar un entrecruzamiento. [9]



El bajo peso molecular de las resinas no curadas en estado líquido les confiere una movilidad molecular excepcionalmente alta durante el proceso. Esta propiedad permite a la resina epoxi líquida empapar rápida y completamente a las superficies.

Esta acción de mojado es importante para los epoxis utilizados como materiales de refuerzo y adhesivos. Además de la habilidad de mojado es importante para el encapsulado eléctrico. La gran reactividad de los grupos epoxídicos con los agentes de curado como las aminas proporciona un alto grado de entrecruzamiento y produce gran dureza, resistencia mecánica y química. Puesto que no se generan productos de deshecho durante la reacción de curado, la contracción durante el endurecimiento es pequeña.

Así pues, se puede resumir algunas de las principales características por las cuales se elige a las resinas epoxi como base para materiales compuestos reforzados con partículas:

- Facilidad de procesado (se realiza a baja presión y temperatura).
- Buena adhesión a diferentes tipos de sustratos.
- Baja contracción en el proceso de curado.
- Mejora tras el curado de las propiedades mecánicas, resistencia térmica y química.
- Bajo coste.

Las resinas epoxi se utilizan para una gran variedad de revestimientos protectores y decorativos por su buena adhesión y gran resistencia mecánica y química. Los usos típicos son los revestimientos de latas y bidones, imprimaciones de automóviles y aparatos, revestimientos de cables. En la industria eléctrica y electrónica se utilizan las resinas epoxi por su buen aislamiento dieléctrico, baja contracción en el curado, buena adhesión y la habilidad de mantener sus propiedades bajo una gran variedad de ambientes, como en condiciones de alta humedad. Aplicaciones típicas son los aisladores de alto voltaje, conmutadores y el encapsulado de transistores. Las resinas epoxi también se utilizan para laminados y como matriz en materiales reforzados con fibra. Las resinas epoxi son el material predominante en la matriz para la mayoría de los componentes de altas prestaciones como los hechos con fibras de alto módulo (por ejemplo, grafito).



4.4.2. Resinas epoxi cargadas con partículas

Este tipo de materiales pueden tener un amplio rango de aplicaciones, sobre todo como barnices resistentes al desgaste sobre gran cantidad de materiales, dadas las propiedades del carburo de silicio. La característica principal de esta resina epoxi es su alta resistencia mecánica, y más aun cuando se encuentra reforzada con SiC, de forma que también aumente su resistencia al desgaste. Hay muchas maneras de introducir las partículas en el polímero, como por ejemplo los métodos químicos, introduciéndolas en la formulación orgánica del material. Otra forma sería usando un método mecánico, en el que se aplican altas velocidades de cizalla para poder dispersar el polvo en el polímero sin que se produzcan aglomeraciones, lo cual es menos frecuente si se introducen micropartículas (que es nuestro caso), que si son nanopartículas. Si la resina es termoestable de alta viscosidad hay que utilizar otras tecnologías de mezcla. Estas técnicas dispersantes de alta energía utilizan un disco giratorio de metal que gira a gran velocidad dando a la mezcla energía de cizalla suficientemente alta. Otra forma de dispersar las partículas es la aplicación de vibración por ultrasonidos que ayuda a mejorar el estado de dispersión de las mismas.

4.4.3. Carburos de Silicio

El carburo de silicio [14], [15] y [16], también llamado carborundo, (SiC) es un carburo covalente de estequiometría 1:1 y que tiene una estructura de diamante, a pesar del diferente tamaño del C y Si, que podría impedir la misma. Es casi tan duro como el diamante. Es un compuesto que se puede denominar aleación sólida, y que se basa en que sobre la estructura anfitrión (C en forma de diamante) se cambian átomos de éste por átomos de Si, siempre y cuando el hueco que se deje sea similar al tamaño del átomo que lo va a ocupar.

El Carburo de Silicio se trata de un material semiconductor ($\sim 2,4V$) y refractario que presenta muchas ventajas para ser utilizado en dispositivos que impliquen trabajar en condiciones extremas de temperatura, voltaje y frecuencia, el Carburo de Silicio puede soportar un gradiente de voltaje o de campo eléctrico hasta ocho veces mayor que el silicio o el arseniuro de galio sin que sobrevenga la ruptura, este elevado valor de campo eléctrico de ruptura le hace ser de utilidad en la fabricación de componentes que operan a elevado



voltaje y alta energía como por ejemplo: diodos, transistores, supresores..., e incluso dispositivos para microondas de alta energía. A esto se suma la ventaja de poder colocar una elevada densidad de empaquetamiento en los circuitos integrados. Gracias a la elevada velocidad de saturación de portadores de carga ($2,0 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$) es posible emplear SiC para dispositivos que trabajen a altas frecuencias, ya sean radiofrecuencias o microondas. Por último una dureza de ~ 9 en la escala de Mohs le proporciona resistencia mecánica que junto a sus propiedades eléctricas hacen que dispositivos basados en SiC ofrezcan numerosos beneficios frente a otros semiconductores.

En este caso suele proponerse la adición de carburo de silicio por ser uno de los materiales más usado para aplicaciones de desgaste, y con este proyecto intentaremos demostrar la influencia de la adición de este material en el comportamiento de la resina frente a fractura y flexión. En la Figura 4.8 se puede observar una micrografía de una partícula de carburo de silicio.

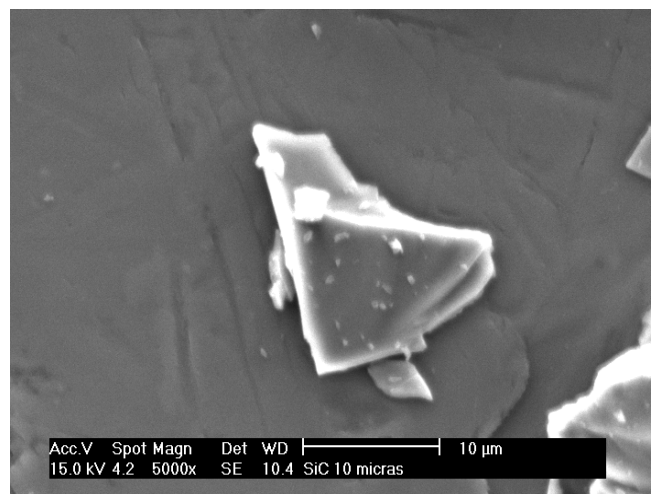


Figura 4.8. Micrografía de una partícula de SiC.



4.4.4. Promotores de la adhesión y agentes de enlace o acoplamiento

La resistencia inicial de la unión entre las partículas y la matriz puede ser mejorada con la incorporación de promotores de la adhesión [17]. Por medio de estos compuestos se forman algunos enlaces secundarios, como fuerzas de Van der Waals pudiendo conseguirse incluso enlaces primarios. Un agente acoplante puede trabajar como promotor de la adhesión pero no al revés.

Dentro del conjunto de promotores de la adhesión, los silanos son unos de los más comúnmente utilizados. Son utilizados frecuentemente para mejorar la adhesión entre materiales inorgánicos y materiales poliméricos. En origen se usaban únicamente como agentes acoplantes pero ahora se ha descubierto también su acción de protección frente a la corrosión.



4.5. Mecánica de la fractura

4.5.1. Introducción

Todas las estructuras y componentes utilizados en ingeniería contienen discontinuidades geométricas (roscas, dientes de engranaje, taladros, etc.). El tamaño y la forma de estas discontinuidades son fundamentales para determinar la resistencia del elemento en cuestión. Normalmente, la resistencia se evalúa mediante la determinación de la concentración de esfuerzos que producen los defectos en la pieza. Sin embargo, este método daría resultados erróneos si la discontinuidad fuera muy aguda, como en la punta de una grieta. Para estudiar los efectos que producen las grietas en los materiales surgió la mecánica de la fractura.

La mecánica de la fractura se puede dividir en la mecánica de la fractura elástica lineal (LEFM) [18] y [19] y [20], en la mecánica de la fractura elasto-plástica (EPFM). La primera da buenos resultados para materiales frágiles, pero falla para materiales dúctiles. Aún así, si la carga es suficientemente baja, la LEFM es una buena aproximación.

Cuando un material contiene una muesca con una profundidad y un radio de punta determinado se produce una concentración de esfuerzos alrededor de dicha punta. El factor de concentración de esfuerzos K_T , que refleja la severidad de una muesca, se define como el cociente adimensional de la máxima tensión (elástica) en la punta de la muesca respecto a la tensión nominal aplicada. Una buena aproximación para muchos casos es la de muesca elíptica que representa la ecuación (4.1).

$$(4.1) \quad K_T = \frac{\sigma_{\max}}{\sigma_{\min}} = 1 + 2\sqrt{\frac{D}{\rho}}$$

Donde D y ρ son la profundidad de la muesca y el radio de la punta (K_T para un taladro circular es igual a 3, Figura 4.9. Por ello, cuando la muesca tiene un radio de la punta muy pequeño puede producir concentraciones de esfuerzos muy grandes que provoquen la falla de la pieza con tensiones nominales moderadas.

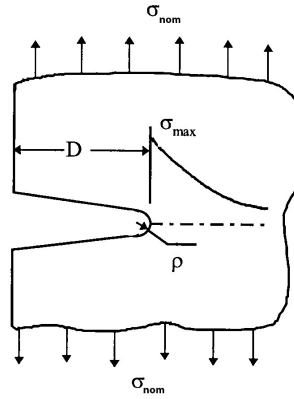


Figura 4.9. Esquema de la muesca de la probeta sometida a tensiones.

Según la ecuación (4.2) vemos que si reducimos el radio de la punta de la muesca, haciendo que tienda a cero, aparece un factor de concentración de esfuerzos K_T que tiende a infinito.

$$(4.2) \quad \sigma_{\max} = \lim_{\rho \rightarrow 0} S \left(1 + 2\sqrt{\frac{D}{\rho}} \right) \approx 2S \lim_{\rho \rightarrow 0} \sqrt{\frac{D}{\rho}}$$

Debido a esto, la idea del factor de concentración de esfuerzos para una grieta es inútil. Sin embargo, hay un factor similar que se mantiene finito que es el factor de intensidad de esfuerzo K que se calcula mediante la ecuación (4.3).

$$(4.3) \quad K = \frac{1}{2} \sigma_{\max} \sqrt{\pi \rho} = \frac{1}{2} \left(2S \sqrt{\frac{D}{\rho}} \right) \sqrt{\pi \rho} = S \sqrt{\pi \rho}$$

Siempre que el factor de intensidad de esfuerzo K quede por debajo de un valor crítico conocido como K_c , la grieta se puede considerar en modo estable (carga estática), de crecimiento lento (si la carga varía con el tiempo) o crecimiento rápido (si la carga varía con el tiempo y hay corrosión). Si la carga aumenta o la grieta crece, K puede llegar a tomar el valor de K_c , momento en el cual la grieta se propaga súbitamente hasta la falla. La velocidad de esta propagación inestable puede ser mayor de 103 m/s.



K_c es una propiedad de cada material conocida como tenacidad a la fractura. Para metales de ingeniería tiene una gama de valores desde 20 hasta 200 [$\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$], mientras que para polímeros y materiales cerámicos va desde 1 hasta 5 [$\text{MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$]. La tenacidad a la fractura generalmente es paralela a la ductilidad y se incrementa con la temperatura.

Dependiendo de la orientación de la grieta respecto a la carga existen varios modos de crecimiento de ésta, que se representan en la Figura 4.10.:

- Modo I: la carga aplicada es normal a la superficie de la grieta tendiendo a abrirla.
- Modo II: la carga aplicada es paralela a la superficie de la grieta y tiende a hacer deslizar el plano de la grieta.
- Modo III: la carga aplicada es paralela a la superficie de la grieta y tiende a desgarrar a cortante fuera del plano de la grieta.

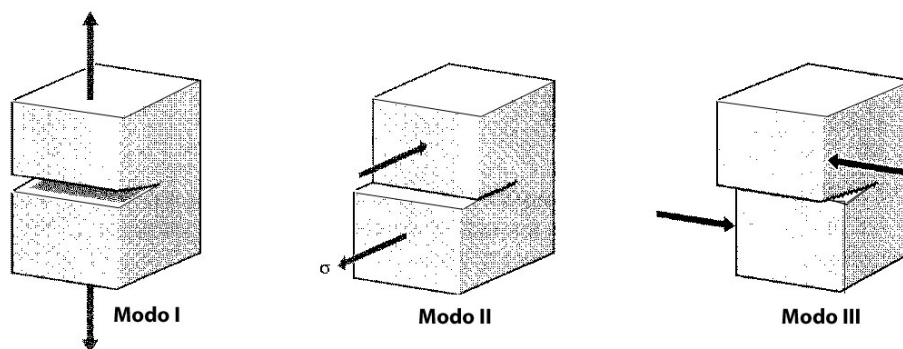


Figura 4.10. Modos de crecimiento de la grieta según su orientación respecto a las cargas aplicadas.

Cuando las cargas aplicadas son de modo I la tenacidad a la fractura se denomina K_{IC} , en modo II K_{IIC} y en modo III K_{IIIC} . En este proyecto se determinará la tenacidad a la fractura con cargas de modo I (K_{IC}).

Para deformación plana la tenacidad a la fractura es una propiedad del material, ya que la zona plástica alrededor de la punta de la grieta es pequeña en comparación con el espesor. Cuando la zona plástica es grande en comparación con el espesor K_c varía en función del espesor del componente. A



medida que el espesor aumenta K_{IC} tiende asintóticamente a K_{IC} , como se puede observar en la Figura 4.11..

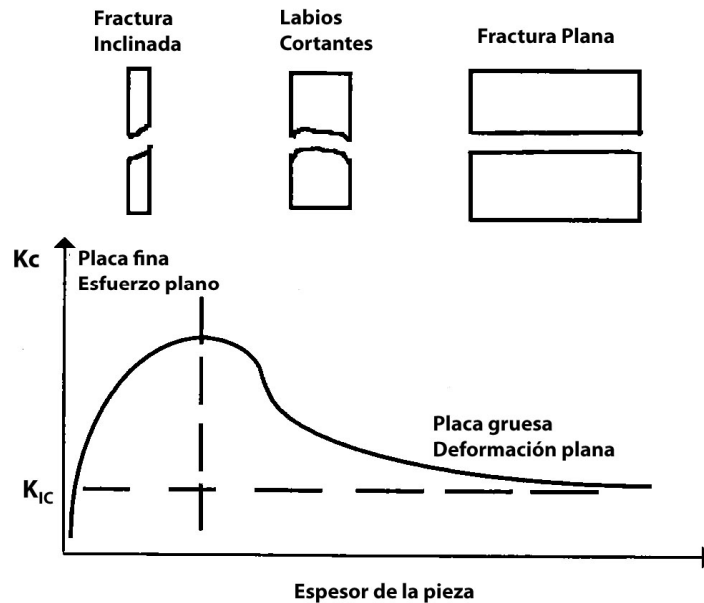


Figura 4.11. Gráfico de variación de K_{IC} con el espesor de la pieza. En la parte superior de la figura: relación entre el tipo de fractura y el espesor de la pieza.

Como se aprecia también en la Figura 4.11, para espesores pequeños el esfuerzo es plano mientras que para espesores grandes la deformación es plana. Además existe un espesor determinado que produce un valor de tenacidad máximo.

Para obtener un estado de deformación plana en probetas de ensayo hay que asegurar que la zona plástica es pequeña en comparación con las dimensiones de la probeta, debiendo cumplirse la ecuación (4.4):

$$(4.4) \quad r_p \leq \frac{a}{50}, \frac{W}{50}, \frac{h}{50}$$

Donde a es la longitud de la grieta, W el ancho de la probeta y h su espesor, como se observa en la Figura 4.12.

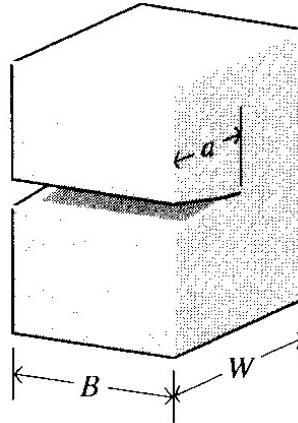


Figura 4.12. Esquema tridimensional de la grieta inicial y de las dimensiones de ésta y de la probeta.

Para ensayos según las normas ISO y ASTM, la ecuación (4.4) se traduce en la ecuación (4.5).

$$(4.5) \quad a, h, (W - a) \geq 2,5 \left(\frac{K_{IC}}{\sigma_y} \right)^2$$

Otro parámetro interesante y que también se determinará en este proyecto es la resiliencia G , que mide la energía liberada por avance unitario de la grieta. Cuando este valor sea mayor que la energía superficial del material la grieta se propagará.

Cuando un material tiene una grieta de longitud a es menos flexible que cuando la grieta tiene una longitud $a + \delta a$. La flexibilidad C es el desplazamiento por carga unitaria aplicada como representa la ecuación (4.6).

$$(4.6) \quad C = \frac{u}{P}$$

Esta flexibilidad C depende de la geometría de la pieza y de la grieta. El desplazamiento u se refiere al desplazamiento entre las caras de la grieta. Para una pieza de espesor h que bajo una carga P sufre un incremento en la longitud de la grieta de δa la resiliencia se calculará mediante la ecuación (4.7).



$$(4.7) \quad G = \frac{\partial U_e}{B \partial a} = \frac{p^2 \partial C}{2B \partial a}$$

Los parámetros K_{IC} y G son esenciales para el estudio de cuerpos agrietados, su determinación establece los límites a los que puede estar sometida una pieza para no producirse la propagación de la grieta y, por tanto, la falla.

4.5.2. Determinación teórica

La piedra angular sobre la que descansa la Mecánica de la Fractura Lineal-Elastica es el Criterio de Griffith, “En un cuerpo sometido a una condición arbitraria de carga, que se comporte de manera totalmente elástica y que contenga una fisura, la propagación de la fisura comenzará cuando la disminución de energía potencial elástica que experimente el cuerpo por unidad de espesor y por unidad de longitud de avance del vértice de la fisura, sea igual o mayor al incremento de energía superficial por unidad de espesor y por unidad de longitud de avance de la fisura que se producirá como consecuencia de la creación de las nuevas superficies debidas a dicha propagación.”

Cuando en un cuerpo las solicitaciones y la geometría son tales que se produce una discontinuidad en los desplazamientos únicamente en la dirección y , la función de tensión propuesta por Westergaard se recoge en la ecuación (4.8).

$$(4.8) \quad \phi = \operatorname{Re} Z + y \operatorname{Im} Z'$$

Siendo Z una función analítica con derivadas Z' , Z'' y Z''' analíticas. Para resolver cada problema concreto se debe encontrar la función Z que satisfaga las condiciones de contorno. Para el caso de grieta traccionada perpendicularmente a su plano (modo I) en deformación plana, las condiciones de contorno vienen dadas por las ecuaciones (4.9).



$$\begin{aligned}
 \sigma_x &= \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} = \operatorname{Re} Z' - y \operatorname{Im} Z'' \\
 \sigma_y &= \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = \operatorname{Re} Z' - y \operatorname{Im} Z'' \\
 \tau_{xy} &= \frac{\partial^2 \phi}{\partial x \partial y} = -y \operatorname{Im} Z''' \\
 u &= \frac{1+\mu}{E} \left[(1-2\mu) \operatorname{Re} Z' - y \operatorname{Im} Z' \right] \\
 v &= \frac{1+\mu}{E} \left[2(1-\mu) \operatorname{Im} Z' - y \operatorname{Re} Z' \right]
 \end{aligned}
 \tag{4.9}$$

Para determinar la función Z se considera una grieta de longitud $2a$. Las condiciones de contorno son en este caso las de la ecuación (4.10).

$$\tag{4.10} \quad y=0, -a < x < a \Rightarrow \sigma_y = \tau_{xy} = 0$$

Y el desplazamiento v debe cambiar de signo al pasar de $y=0^-$ a $y=0^+$. Ya que para $y=0$, $\sigma_x = \sigma_y = \operatorname{Re} Z''$ debe elegirse Z'' que pase a ser imaginaria pura para $-a < x < a$, como en la ecuación (4.11).

$$\tag{4.11} \quad Z' = \sigma z (z^2 - a^2)^{-\frac{1}{2}}$$

Calculándose Z'' y Z' mediante las ecuaciones (4.12).

$$\tag{4.12} \quad Z'' = -\sigma a^2 (z^2 - a^2)^{-\frac{3}{2}}; Z' = \sigma (z^2 - a^2)^{\frac{1}{2}}$$

Para analizar las tensiones en un entorno pequeño alrededor del borde de la grieta se sustituye $z = a + re^{i\theta}$ con $r \ll a$ en la ecuación (4.12), obteniéndose los valores de Z' , Z'' y Z''' recogidos en las ecuaciones (4.13).



$$\begin{aligned}
 Z' &\approx \sigma r \sqrt{\frac{2a}{r}} e^{\frac{i\theta}{2}} \\
 Z' &\approx \sigma \sqrt{\frac{a}{2r}} e^{\frac{i\theta}{2}} \\
 Z'' &\approx -\frac{\sigma}{2r} \sqrt{\frac{a}{2r}} e^{\frac{3i\theta}{2}}
 \end{aligned}
 \quad (4.13)$$

Donde sustituyendo en las ecuaciones (4.9) se obtienen las ecuaciones (4.14) que se aplican en el caso que nos ocupa.

$$\begin{aligned}
 \sigma_x &= \frac{\sigma \sqrt{\frac{a}{2r}} \cos \theta}{2} \left(1 - \operatorname{sen} \frac{\theta}{2} \operatorname{sen} \frac{3\theta}{2} \right) \\
 \sigma_y &= \frac{\sigma \sqrt{\frac{a}{2r}} \cos \theta}{2} \left(1 + \operatorname{sen} \frac{\theta}{2} \operatorname{sen} \frac{3\theta}{2} \right) \\
 \tau_{xy} &= \frac{\sigma \sqrt{\frac{a}{2r}} \cos \theta}{2} \operatorname{sen} \frac{\theta}{2} \cos 3\theta \\
 u &= \frac{1+\mu}{E} \frac{\sigma \sqrt{2ar} \cos \theta}{2} \left(1 + \operatorname{sen}^2 \frac{\theta}{2} - 2\mu \right) \\
 v &= \frac{1+\mu}{E} \sigma \sqrt{2ar} \operatorname{sen} \frac{\theta}{2} \left(2 - 2\mu - \cos^2 \frac{\theta}{2} \right)
 \end{aligned}
 \quad (4.14)$$

El factor de intensificación de tensiones K_I se obtiene utilizando la ecuación (4.15).

$$(4.15) \quad K_I = \lim_{Z \rightarrow 0} Z' \sqrt{z} = \sigma \sqrt{\pi a}$$



Que introduciéndolo en las ecuaciones (4.14) darán como resultado las ecuaciones (4.16) definitivas.

$$\begin{aligned}
 \sigma_x &= \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos \theta \left(1 - \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{3\theta}{2} \right) \\
 \sigma_y &= \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos \theta \left(1 + \sin \frac{\theta}{2} \sin \frac{3\theta}{2} \right) \\
 \tau_{xy} &= \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} \cos \theta \sin \frac{\theta}{2} \cos \frac{3\theta}{2} \\
 u &= \frac{1+\mu}{E} K_I \sqrt{\frac{2r}{\pi}} \cos \theta \left(1 + \sin^2 \frac{\theta}{2} - 2\mu \right) \\
 v &= \frac{1+\mu}{E} K_I \sqrt{\frac{2r}{\pi}} \sin \frac{\theta}{2} \left(2 - 2\mu - \cos^2 \frac{\theta}{2} \right)
 \end{aligned}
 \tag{4.16}$$



5. MEMORIA EXPERIMENTAL

5.1. Materiales utilizados

5.1.1. Silicona, moldes para fabricación de probetas

Para la fabricación de las probetas con las dimensiones determinadas por las necesidades de cada ensayo necesitaremos unos moldes, ya que el modo de obtener las probetas utilizadas es por colada. La resina no se adhiere a la silicona lo que permite una fácil extracción o desmolde de las probetas.

En la fase experimental de este proyecto se ha utilizado una silicona del proveedor FERROCA y tipo SILASTIC 3481, cuyas propiedades se detallan en el anexo 10.1 de este proyecto.

5.1.2. Resina Epoxi y endurecedor

Para la fabricación de probetas necesitamos un kit del mismo proveedor con dos componentes:

- Una botella de resina epoxi EPOFER EX401, que es el componente A, y cuyas propiedades [21] son:
 - Temperatura de descomposición: 200 °C.
 - Temperatura de fusión: Líquido viscosos a temperatura ambiente.
 - Punto de inflamación: > 150 °C (PMCC; ASTM D 93)
 - Presión de vapor: 20 micro bar a 160 °C.
70 micro bar a 180 °C.
250 micro bar a 200 °C.
 - Densidad: 1,16 grs. /cm³.



- Solubilidad: Soluble en cetonas, hidrocarburos aromáticos, ésteres, etc.
No soluble en agua.

- Y otra botella de endurecedor EPOFER E432 que es el componente B de la mezcla.

La mezcla de los dos componentes con las proporciones 100 partes del componente A por 30 del componente B en se vierte por colada en un molde de silicona apropiado. Esta mezcla tiene las siguientes propiedades:

DESCRIPCIÓN

Sistema no cargado diseñado para la reproducción de piezas en molde de silicona, formado por una resina Epoxi (EX401), y un endurecedor (E432) que polimeriza a temperatura ambiente.

APLICACIONES

Reproducción de piezas en molde de silicona. La ausencia de cargas en su composición permite la adición en la proporción que consideremos más adecuada de aquella que mejor se ajuste a las necesidades de cada pieza.

Se utiliza normalmente en aplicaciones de customizado, modelismo, maquetismo, tuning, escultura o efectos especiales.

Sus propiedades se pueden ver en el anexo 10.2 de este proyecto.

5.1.3. Partículas de Carburo de Silicio

Para cargar la resina epoxi utilizamos un recipiente con polvo de partículas de carburo de silicio de 10 μm de diámetro suministrado por Carburos Navarro S.A. Su forma es poligonal con bordes afilados, característica morfológica que tiene un importante efecto en las características mecánicas de este tipo de materiales compuestos. Las proporciones de la carga en la mezcla son del 6%



y del 12% de concentración. En el anexo 10.3 de este proyecto se adjunta una tabla con las propiedades más significativas de este compuesto.

5.1.4. Silano

Utilizamos este agente de acoplamiento para conseguir una mejora en la adhesión de las partículas de carburo de silicio en la matriz epoxi.

Gracias a la investigación en este sector cada vez se sabe más acerca del comportamiento de los silanos y por ello son más utilizados.

Habitualmente los encontramos en estado no hidrolizado pero en la mayoría de los casos es necesaria su hidrólisis para que sean efectivos (procedimiento que se detalla en el apartado siguiente). La forma que presentan antes de cualquier reacción se muestra en (5.1).



Donde R' es típicamente un grupo funcional orgánico y OR es un grupo alquilo hidrolizable. La parte orgánica se une con la resina del adhesivo y el resto del silano forma enlaces con la superficie inorgánica. Los silanos son muy usados como agentes acoplantes entre adhesivo y adherente. Como resultado en la interfaz se genera:

- Un puente químico entre la superficie y el polímero orgánico o entre las dos partes orgánicas.
- Una barrera que previene la entrada de agua en la interfaz.
- Transferencia de tensión desde la resina hacia el sustrato inorgánico mejorando la resistencia de la unión.

El proceso de preparación de las probetas se produce bajo la influencia de ciertas variables que le afectan fuertemente. Por ejemplo, la concentración de silano en la solución, el PH de la solución, el tiempo de hidrólisis de la solución, el tiempo y la temperatura de secado, etc. El disolvente en el que se hidrolizó el silano se elimina secándolo a unos 100 °C.

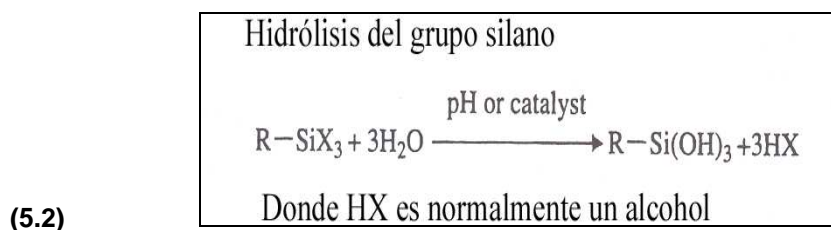
Para la fabricación de las probetas utilizamos el tipo γ -GPS o glicidoxipropiltrimetoxisilano suministrado por ABCR GMBH & Co. (Germany), cuya formulación y propiedades se detallan en la tabla del anexo 10.4.



5.1.4.1. Hidrólisis

Los silanos se aplican en disolución acuosa sobre la superficie del sustrato. La solución suele ser de muy poca concentración por parte del silano, del orden de entre 0.01% al 2% en peso de silano. Esto es debido a que hay que asegurarse la hidrólisis de gran parte de los silanos para formar siloxanos. Numerosos autores parecen estar de acuerdo en confirmar que al aumentar la concentración del silano por encima del 2% los efectos positivos del silano se reducen. Esto es debido a que la hidrólisis del silano no se ha completado.

Por medio del proceso de hidrólisis se generan silanoles que son los que posteriormente se unirán a la superficie inorgánica generando finas capas de polisiloxanos según la reacción (5.2).



La ecuación (5.2) tiene lugar rápidamente si el agua es neutra o ligeramente ácida. Cuando el agua es básica la reacción no se produce. Para algunos tipos de silanos, como por ejemplo, los aminosilanos, la reacción es autocatalítica, es decir, se produce independientemente de la naturaleza del agua.



5.2. Fabricación de probetas

5.2.1. Proceso de fabricación

Los moldes donde curarán las probetas deben limpiarse con algún disolvente como la acetona, dándoles también un desmoldeante para facilitar el desmolde. La mezcla de la resina con el endurecedor se realiza en un vaso de precipitado en las proporciones correspondientes, agitando con una varilla durante 10 minutos y vertiendo después la mezcla lentamente sobre los moldes.

En el caso de los materiales cargados con partículas de SiC, se añaden éstas a la resina mezclando con un agitador durante 5 minutos a una velocidad de 1000 rpm., después se añade el endurecedor y se mezcla manualmente con la resina y las partículas. Del mismo modo que la mezcla si partículas se vierte lentamente sobre los moldes y se deja curar durante 24 h.

5.2.2. Procedimiento de silanización

Utilizando agua desionizada ajustada a pH 4 con ácido acético, se adiciona la cantidad necesaria de silano para que hidrolice durante un tiempo, y agitando mediante un agitador magnético. Tras echar la cantidad necesaria de partículas se deja un mínimo 30 minutos con el vaso sobre la rejilla en un baño de ultrasonidos mientras se mezcla a la vez con el agitador mecánico a 300 rpm. Repartiendo en 4 tubos de ensayo a igual nivel, se introduce en la centrifugadora durante 1 hora, decantando con cuidado el agua sobrante de los tubos. Después se colocan en una gradilla al horno a una presión de unos -0,85 bares y una temperatura de 100°C. Transcurridas entre 12 y 24 h, se sacan los tubos de ensayo con el polvo. Esta es la carga silanizada que se empleará de igual manera que el polvo sin silanizar a la hora de cargar el adhesivo, según el procedimiento del apartado 5.2.1.



5.2.3. Geometría de las probetas y de la máquina de ensayos

Cada ensayo requiere unas dimensiones y proporciones determinadas de las probetas que se detallan a continuación:

5.2.3.1. Ensayo de fractura (SENB)

Las normas donde se especifican las dimensiones y proporciones de las probetas utilizadas en el ensayo SENB son la **ISO 13586:2000(E)** [22] y la **ASTM D5045-99 (2006)** [23]. Mediante las figuras Figura 5.1 y Figura 5.2 se esquematizan dichas probetas.

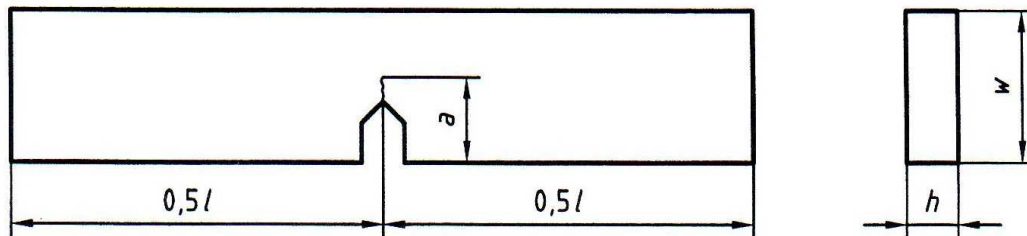


Figura 5.1. Dimensiones de la probeta del ensayo de fractura.

Siendo:

w = ancho

l = longitud

h = espesor (también llamado B)

a = longitud de la muesca inicial

Debiendo cumplir que:

$l > 4,2w$, se suele utilizar $l = 4,4w$

$w/4 < h < w/2$

$0,45w \leq a \leq 0,55w$

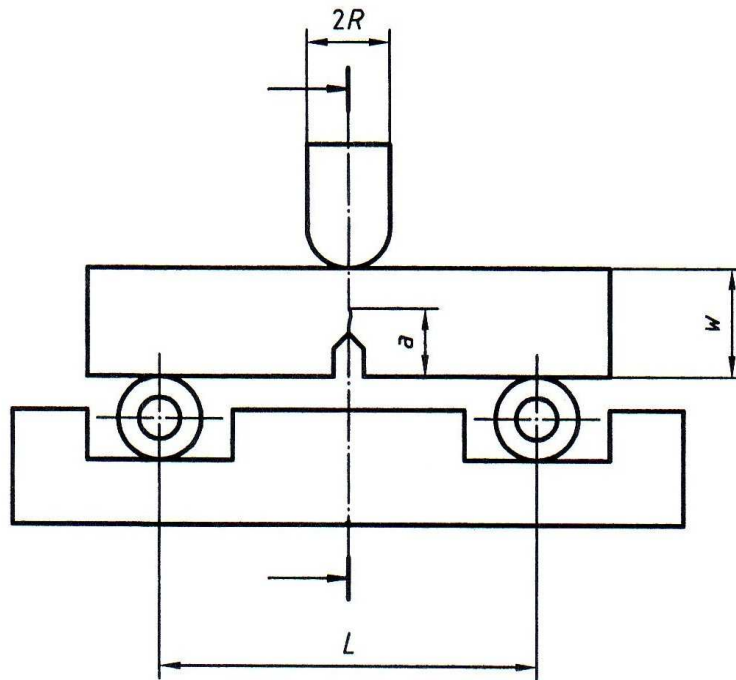


Figura 5.2. Separación entre apoyos y radio del actuador.

Siendo:

L = distancia entre apoyos

R = radio del actuador

Debiendo cumplirse que:

$$L = 4w$$

$$w/8 < R < w/2$$

Además de las dimensiones de las probetas también están especificadas las dimensiones de la muesca inicial de fisura y de la fisura de fatiga, esquematizadas en la Figura 5.3. La norma donde se especifica es la **UNE-EN ISO 12737:2006**, que aunque se refiere a materiales metálicos, también es aplicable a prefisurado de plásticos [24].

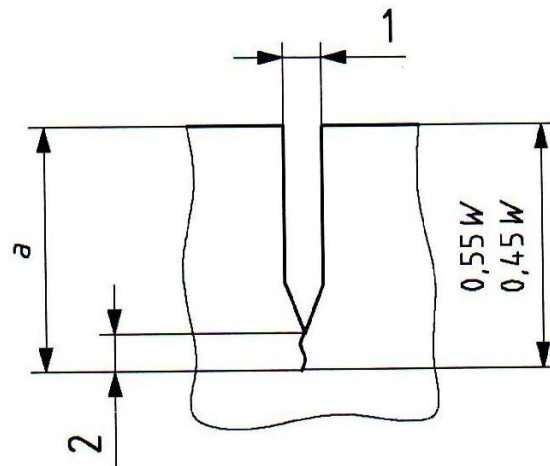


Figura 5.3. Dimensiones de fisura inicial de la probeta.

Donde:

a = muesca de inicio de fisura

1 = anchura de muesca

2 = fisura de fatiga

Debiendo cumplirse que:

- La muesca de inicio de fisura debe ser perpendicular a las superficies de la probeta con una precisión de $\pm 2^\circ$. La anchura de la muesca no debe exceder de $0,1W$ pero no ser menor de 1,6 mm.
- La longitud de la fisura por fatiga en cada superficie de la probeta debe ser al menos $0,025W$ o 1,3 mm., la que sea mayor.

Para que un resultado pueda considerarse válido de acuerdo con este procedimiento deben cumplirse unas condiciones:

- El espesor de la probeta h $> 2,5 \times \bar{r}$
- La longitud de la fisura a $> 2,5 \times \bar{r}$
- La longitud del ligamento $(W - a)$ $> 2,5 \times \bar{r}$



Donde r viene dada por las ecuaciones (5.3).

$$(5.3) \quad \bar{r} = \frac{2f^2\phi SG_Q}{h\sigma_Y^2} \quad \text{ó} \quad \bar{r} = \frac{K_Q^2}{\sigma_Y^2}$$

Siendo:

h el espesor de la probeta,

f el factor de calibración de geometría,

ϕ el factor de calibración de energía,

S la pendiente de la recta corregida,

σ_Y el límite elástico a tracción,

G_Q el valor provisional de energía disponible para la propagación de la grieta,

K_Q el valor provisional de tenacidad a la fractura.

El cálculo de estos valores provisionales se explica en el apartado 5.3.1.

Como no puede garantizarse por adelantado que se vaya a cumplir este requisito, las dimensiones de la probeta deberían establecerse de forma conservadora para el primer ensayo de una serie. Si la forma del material disponible es tal que no es posible obtener una probeta de ensayo con espesor, longitud de fisura y longitud de ligamento mayor o igual que el valor de r de la ecuación (5.3), entonces no es posible realizar una medida válida de K_{IC} de acuerdo con este método. Sin embargo si el criterio se cumple los resultados del ensayo serán válidos y por tanto $G_Q = G_{IC}$ y $K_Q = K_{IC}$.

5.2.3.2. Ensayo de flexión

La norma donde se especifica las dimensiones y proporciones de las probetas utilizadas en el ensayo de flexión es la **UNE-EN ISO 178:2001** [25] y [26].

El tipo de probeta recomendada por la norma tiene las siguientes dimensiones:

Longitud, l : 80 ± 2 mm.

Anchura, b : $10 \pm 0,2$ mm.

Espesor, h : $4 \pm 0,2$ mm.



La sección transversal de la probeta debe ser rectangular, sin bordes redondeados. La máquina de ensayos debe cumplir las especificaciones que marca la Norma **ISO5893**, y sus soportes y elementos de carga deben estar posicionados como se muestra en la Figura 5.4, así como la probeta.

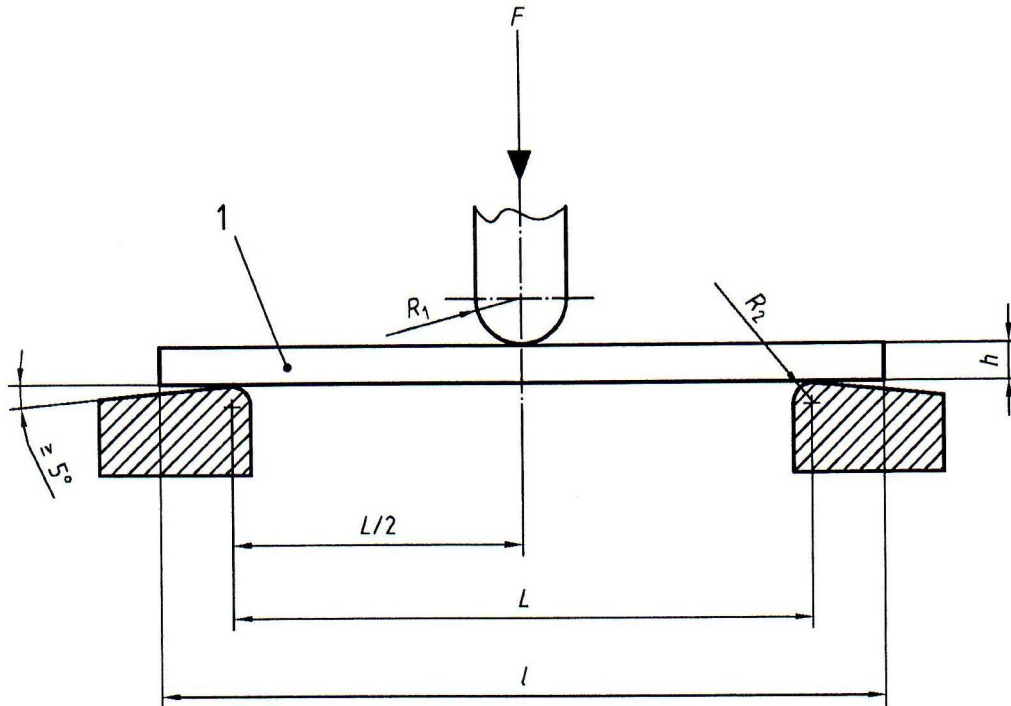


Figura 5.4. Dimensiones generales del ensayo de flexión.

Donde

$R_1 = 5,0 \text{ mm.} \pm 0,1 \text{ mm.}$,

$R_2 = 5,0 \text{ mm.} \pm 0,2 \text{ mm.}$, para un espesor h de probeta $> 3 \text{ mm.}$,

La separación entre apoyos, L debe ser ajustable,

l es la longitud de la probeta



5.3. Técnicas experimentales

5.3.1. Ensayo de fractura (SENB)

Con este ensayo se quiere determinar el valor crítico de la tenacidad a la fractura por deformación plana en modo I (K_{IC} [MPa·m^{0,5}]), y la energía crítica disponible para la propagación de la grieta de las resinas epoxi objeto de este proyecto (G_{IC} [KJ/m²]), utilizando probetas prefisuradas sometidas a un aumento lento de la fuerza de rotura por desplazamiento. Mediante las normas **ISO 13586:2000(E)** y **ASTM D5045-99 (2006)** se define el procedimiento operatorio a seguir para ensayar las probetas cuyas dimensiones y proporciones se definían en el apartado 5.2.4.1.

Para llegar a unos resultados de K_{IC} y G_{IC} válidos, primero hay que calcular unos resultados provisionales K_Q y G_Q con los que se realizarán las comprobaciones explicadas en el apartado 5.2.3.1. Ambos valores dependen de la carga en el momento de inicio de propagación de la grieta F_Q , que se calcula como queda esquematizado en la Figura 5.5..

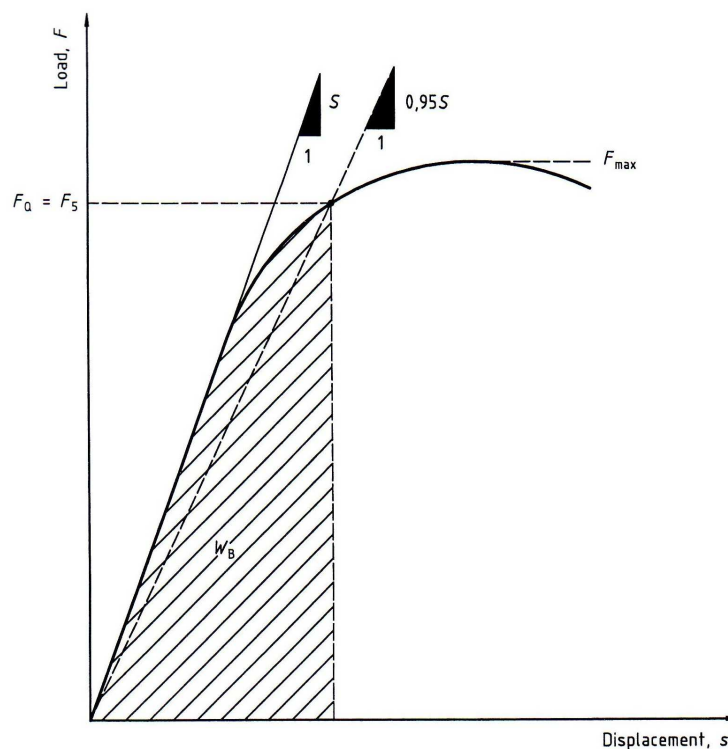


Figura 5.5. Gráfica para el cálculo de F_Q .



En algunos casos existe una parte no lineal en la gráfica lo cual puede ser debido a efectos de plasticidad en la probeta. Esto lleva a pensar que el inicio real de la propagación de la grieta no se produce a la máxima carga, sino a una carga menor. Para evitar dudas en este tema se usará una regla arbitraria. La tangente que determina la pendiente inicial **S** está dibujada en la Figura 5.5. Esta pendiente se reduce en un 5% dibujando la nueva pendiente. Si el máximo de la curva carga-desplazamiento queda entre estas 2 rectas, entonces **F_Q** se corresponde con **F_{max}**. Si la recta con pendiente reducida corta a la curva, entonces ese punto de corte **F₅** se corresponde con **F_Q**. En este último caso la condición que debe cumplirse para que la fractura sea elástica lineal (LEFM), es que **F_{max}** sea menor que **F₅** incrementado un 10%, es decir se debe cumplir la ecuación (5.4).

$$(5.4) \quad \frac{F_{\max}}{F_5} < 1,1$$

Para calcular **G_Q** aplicamos la ecuación (5.5).

$$(5.5) \quad G_Q = \frac{W_B}{h \times w \times \phi(a/w)}$$

Siendo

W_B la energía necesaria para iniciar la fisura,

h el espesor de la probeta,

w el ancho de la probeta,

φ(a/w) el factor de calibración de energía dependiente de **a**. Se calcula como indican las tablas de la norma **ISO 13586:2000(E)** en su anexo A, y que se detalla en el anexo 10.5 de este proyecto.

Para calcular **K_Q** se aplica ecuación (5.6).

$$(5.6) \quad K_Q = f(a/w) \frac{F_Q}{h\sqrt{w}}$$

Siendo

f(a/w) el factor de calibración de geometría dependiente de **a**. Se calcula como indican las tablas de la norma **ISO 13586:2000(E)** en su anexo A, y que se detalla en el anexo 10.6 de este proyecto.



Otra comprobación que se debe hacer para confirmar que los resultados son válidos es que ya conocidos G_{IC} y K_{IC} , se aplica las ecuaciones (5.7) y (5.8).

$$(5.7) \quad E_{stiff} = \frac{2f^2\phi S}{h}$$

$$(5.8) \quad E_{fract} = \frac{K_{IC}^2}{G_{IC}}$$

Siendo

E el módulo de elasticidad

Donde

E_{stiff} debe ser algo mayor que E_{fract} . Si la diferencia excede del 15% los resultados obtenidos de G_{IC} y K_{IC} deben ser examinados por si existen errores.

5.3.2. Ensayo de flexión

Con este ensayo se quiere calcular el módulo de flexión E_f para cada tipo de probeta, por lo que se deben realizar los siguientes cálculos previos:

- Esfuerzo de flexión, σ_f calculado con la ecuación (5.9).

$$(5.9) \quad \sigma_f = \frac{3FL}{2bh^2}$$

Donde

F es la fuerza aplicada en Newtons,

L es la distancia entre apoyos en milímetros, en este caso 69,14mm.

b es la anchura de la probeta en milímetros,

h es el espesor de la probeta en milímetros.

- Deformación en flexión, ε_f calculado mediante la ecuación (5.10).

$$(5.10) \quad \varepsilon_f = \frac{6sh}{L^2} \times 100$$

Donde

S es la flecha en milímetros.



En caso de existir una región curva en la parte inicial del diagrama esfuerzo/deformación, se extrapola a cero la deformación a partir del esfuerzo ligeramente por encima del esfuerzo de flexión inicial mostrado en la Figura 5.6.

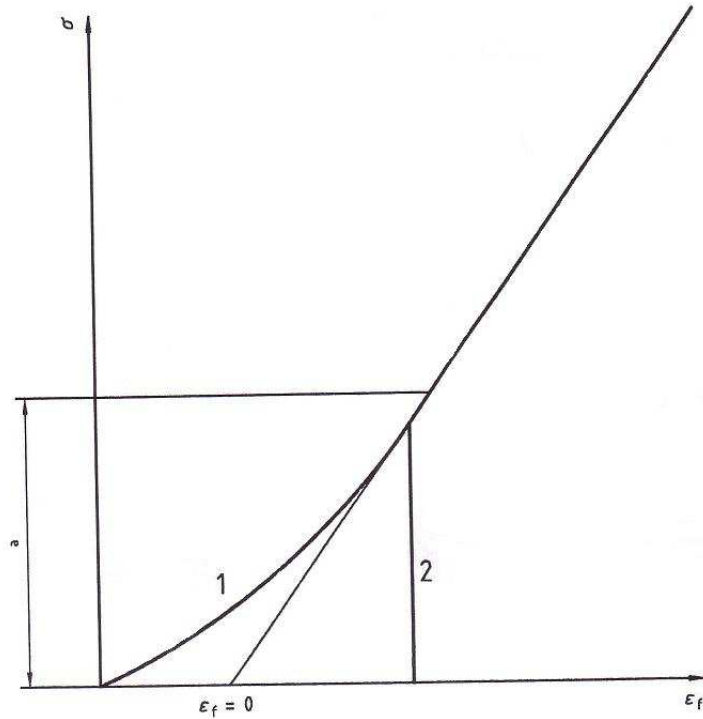


Figura 5.6. Gráfico ejemplo de extrapolación del cero de deformación.

- Módulo de flexión, E_f :

Para la determinación del módulo de flexión, se calculan las flechas s_1 y s_2 , que corresponden a los valores dados de deformación en flexión $\epsilon_{f1} = 0,0005$ y $\epsilon_{f2} = 0,0025$ mediante la ecuación (5.11).

$$(5.11) \quad s_i = \frac{\epsilon_{fi} L^2}{6h} \quad (i = 1; 2)$$



Se calcula el módulo de flexión E_f , expresado en MPa, utilizando la ecuación (5.12).

$$(5.12) \quad E_f = \frac{\sigma_{f2} - \sigma_{f1}}{\varepsilon_{f2} - \varepsilon_{f1}}$$

Donde

σ_{f1} es el esfuerzo de flexión para la flecha 1,

σ_{f2} es el esfuerzo de flexión para la flecha 2.



5.3.3. Condiciones de los ensayos

La temperatura recomendable para realizar los ensayos es de 23°C aunque en el laboratorio había unos 22°C. Lo mismo ocurre con la velocidad de desplazamiento de la célula de carga, lo recomendable es 10mm/min. en el caso del ensayo SENB, aunque debido a la fragilidad de las probetas que rompían en escasos segundos, se resolvió fijar dicha velocidad a la mínima alcanzada por el dispositivo de ensayo, 2mm/min. para facilitar la toma de datos, que coincide con la velocidad recomendada para el caso del ensayo de flexión.

5.3.4. Cálculo de densidades

5.3.4.1. Densidad teórica

La densidad de cada material varía en función de la densidad de sus componentes, por lo que depende directamente de su composición. Las densidades teóricas de los compuestos utilizados, resina Epoxi y SiC, vienen dados por el fabricante. En el caso de probetas sin refuerzo (compuesto blanco) la densidad es la misma que la de la resina. En el resto habrá que aplicar una regla de proporcionalidad según la cantidad de cada compuesto presente en la probeta. Así para las probetas al 6% se usa la expresión (5.13).

$$(5.13) \quad \frac{1}{\rho_6} = \frac{0,94}{\rho_{epoxi}} + \frac{0,06}{\rho_{SiC}}$$

Y para las probetas al 12% se usará la expresión (5.14).

$$(5.14) \quad \frac{1}{\rho_{12}} = \frac{0,88}{\rho_{epoxi}} + \frac{0,12}{\rho_{SiC}}$$



5.3.4.2. Densidad experimental

La densidad experimental se calcula directamente a partir de la masa y volumen que presentan las probetas según la expresión (5.15).

$$(5.15) \quad \rho_{\text{exp}} = \frac{m}{V}$$

Para ello se pesan en una balanza de $\pm 0,0001\text{g}$ de precisión las probetas y se toman medidas de sus dimensiones con un calibre digital de $\pm 0,01\text{mm}$ de precisión. Para asegurar una mayor exactitud se toman varios registros para una misma medida y después con el valor promedio se obtiene el volumen de la probeta. Finalmente se calcula la densidad experimental. Para que las probetas tengan la superficie lo más homogénea posible se pasan por una lija de 180 antes de ser medidas y pesadas.

5.3.4.3. Densidad relativa

La densidad relativa de cada compuesto se obtiene a partir de la densidad teórica y la densidad experimental. A partir de una simple regla de proporcionalidad, se calcula cuánto se acerca la densidad experimental a la teórica, y por ello se expresa en tanto por ciento mediante la ecuación (5.16).

$$(5.16) \quad \rho_{\text{relativa}} = \frac{\rho_{\text{experimental}}}{\rho_{\text{teórica}}} \cdot 100$$



5.3.5. SEM, microscopía electrónica de barrido

El significado de las siglas SEM es Scanning Electrón Microscopy. Se trata de utilizar el microscopio electrónico para observar la superficie de fractura de las probetas. El SEM es aquel que usa electrones en lugar de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayoría de SEM's sólo requieren que éstas sean conductoras.

En el microscopio electrónico de barrido la muestra es recubierta con una capa de metal delgado, y es barrida con electrones enviados desde un cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectadas en una imagen de TV. Su resolución está entre 3 y 20 nm. Permite obtener imágenes de gran resolución en materiales pétreos, metálicos y orgánicos. La luz se sustituye por un haz de electrones, las lentes por electroimanes y las muestras se hacen conductoras metalizando su superficie. Los electrones secundarios se asocian a una señal de TV.

En el microscopio electrónico de barrido es necesario acelerar los electrones en un campo eléctrico, para aprovechar de esta manera su comportamiento ondulatorio, lo cual se lleva a cabo en el cañón del microscopio, donde se aceleran por una diferencia de potencial de 1,000 a 30,000 voltios. Los electrones acelerados por un voltaje pequeño son utilizados para muestras muy sensibles, como podrían ser las muestras biológicas sin preparación adicional, o muestras muy aislantes. Los altos voltajes se utilizan para muestras metálicas, ya que éstas en general no sufren daños como las biológicas, y de esta manera se aprovecha la menor longitud de onda para tener una mejor resolución. Los electrones acelerados salen del cañón, y son enfocados por las lentes condensadora y objetiva, cuya función es reducir la imagen del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible (para así tener una mejor resolución). Con las bobinas



deflectoras se barre este fino haz electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea.

Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones del mismo haz, y los átomos de la muestra; puede haber por ejemplo, electrones rebotados como las bolas de billar. Por otra parte, la energía que pierden los electrones al "chocar" contra la muestra puede hacer que otros electrones salgan despedidos (electrones secundarios), y producir rayos X, electrones Auger, etc. El más común de éstos es el que detecta electrones secundarios, y es con el que se hacen la mayoría de las imágenes de microscopios de barrido.

Este instrumento permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con él se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de diversos materiales, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas.



6. RESULTADOS

6.1. Cálculo de densidades

La densidad se calcula utilizando las probetas de flexión, para ello se miden y se pesan todas ellas, para de esta forma tener una cantidad grande de probetas y poder obtener un valor representativo con un error más real. Se hace sobre esta geometría de probeta ya que las de fractura tienen ya la fisura realizada y han perdido material.

Los valores obtenidos se muestran en la Figura 6.1. Los valores reales de densidad no son representativos ya que en principio al aumentar la cantidad de carburo de silicio debe de aumentar la densidad en g/cm³ por la mayor densidad de las partículas de carburo frente a la resina. Efectivamente esto es lo que se observa en la Figura 6.1 en el eje de la izquierda, mayor porcentaje de partículas mayor densidad, independientemente de que las partículas estén o no recubiertas.

Se da un valor comparativo entre las densidades (densidad relativa), donde se relaciona la densidad teórica con la medida. En el eje de la derecha de la Figura 6.1 se observan estos valores. Claramente se observa que la adición de partículas disminuye la densidad y que esta disminuye más al aumentar el porcentaje de partículas. Además, se observa que las partículas recubiertas todavía bajan más la densidad del material. La disminución es de 0,5% al pasar del epoxi sin refuerzo al material compuesto con carburo de silicio y 0,5% menos cuando las partículas están silanizadas. La silanización de las partículas apenas tiene efecto en el valor de densidad, puesto que la densidad del γ -GPS es muy baja, siendo la proporción de éste despreciable frente a la de la resina y de las partículas, además de ser imposible estimar con precisión dicha proporción, por lo que una pequeña disminución con respecto al mismo material pero con las partículas sin silanizar es admisible.



La preparación de las mezclas de partículas con resina se realiza por agitación a alta velocidad de cizalla, por lo que se introduce aire en la mezcla, cuanto mayor es el tiempo de agitación mayor es la cantidad de aire ocluido. También al aumentar el porcentaje de refuerzo la viscosidad aumenta y es más difícil el proceso de mezclado y el llenado de los moldes. Estos dos efectos hacen que el material compuesto tenga aire ocluido y por tanto porosidad disminuyendo la densidad del material.

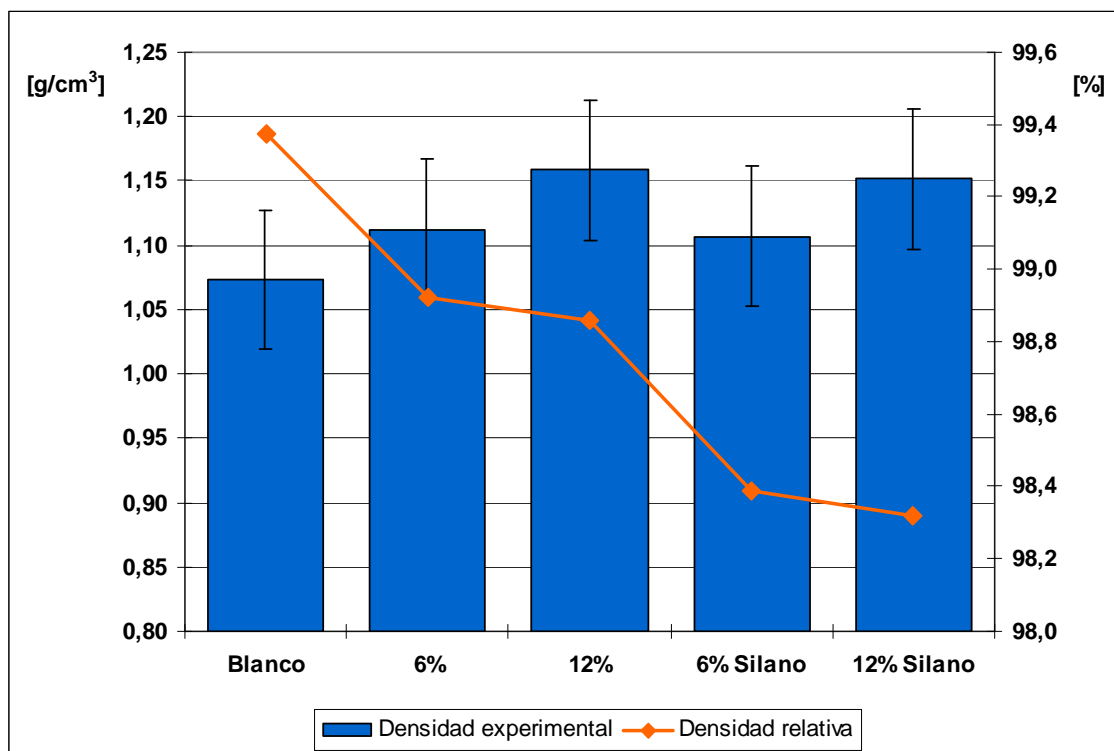


Figura 6.1. Gráfico de densidades.



6.2. Resultados de los ensayos

Las probetas de fractura fabricadas según especifica la norma (apartados 5.2.3.1 y 5.3.1), se han medido y se les ha realizado la fisura para poder ser ensayadas.

A continuación, se han realizado los cálculos para el ensayo de fractura (SENB) utilizando las gráficas F/d resultantes de los ensayos, y las ecuaciones que se describen en el apartado 5.3.1. De estos cálculos obtenemos los valores de K_{IC} y G_{IC} que se resumen en la Figura 6.2.

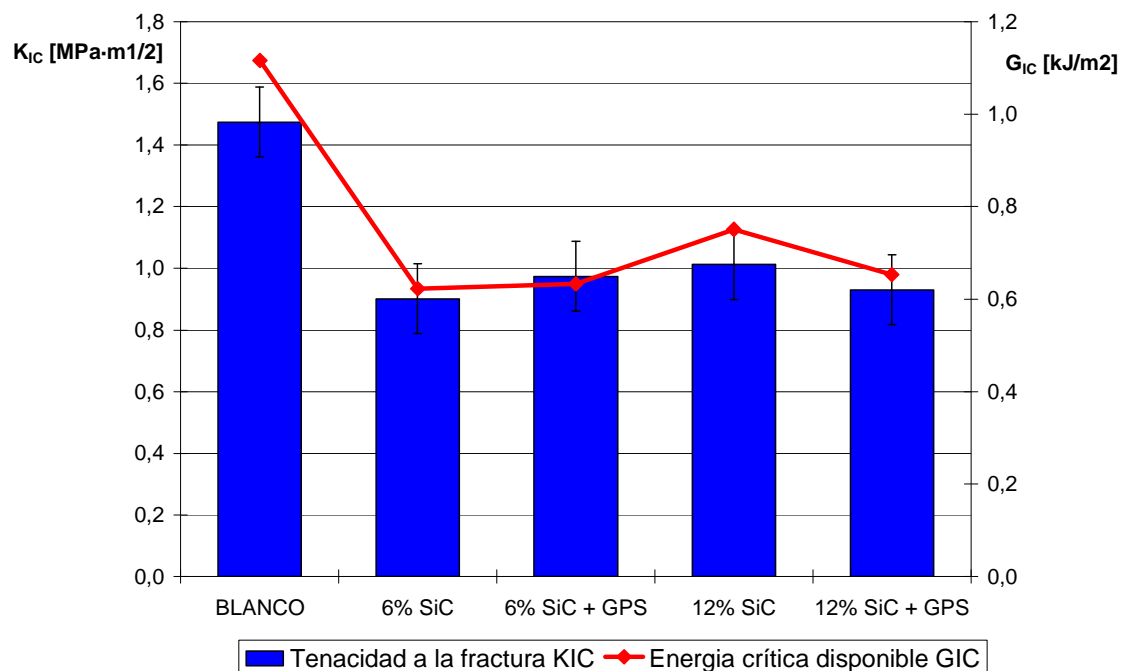


Figura 6.2. Gráfico de resultados del ensayo de fractura. [27]

A la vista de la Figura 6.2 se observa una disminución generalizada de los valores de K_{IC} y G_{IC} al reforzar la matriz con las partículas de SiC. La disminución de la resistencia se debe a varios factores:

- La forma de las partículas de carburo de silicio es poligonal con grandes aristas y picos, esto hace que actúen como acumuladoras de tensiones.
- Menor valor de densidad menor resistencia, actuando también los poros como puntos de concentración de tensiones.



Esto hace que los valores disminuyan, ya que la proporción de SiC en principio debería de disminuir todavía más la resistencia. Sin embargo se observa un ligero incremento al adicionar un 12% con respecto al 6%. El SiC es un material cerámico con una alta resistencia mecánica por lo que su función sería aumentar la resistencia del material, ya que absorbe parte de los esfuerzos externos sin deformarse.

La resistencia final es una composición entre todos estos factores unos positivos y otros negativos, en los que hasta este momento son más importantes los negativos produciendo la disminución de propiedades observada.

El efecto de la silanización de las partículas debe de ser positivo, ya que al recubrir las partículas están se redondean, disminuyen las aristas y los picos, por lo que las tensiones acumuladas deben de ser menores. Esto se observa cuando se añade el 6% de partículas silanizadas se produce un ligero incremento de la KIC y de la GIC. Sin embargo con el 12% el efecto es al contrario, podría deberse a la menor densidad, pero también hay una disminución de densidad en las del 6%.

Si se tienen en cuenta las barras de error, en realidad no hay ninguna diferencia entre todos los valores, obteniéndose valores similares para todos los materiales compuestos, independientemente de la proporción de partículas y de la silanización.

En la Figura 6.3 se representan las curvas esfuerzo-deformación de las probetas más representativas de cada lote de materiales de los ensayos de flexión. La adición de partículas provoca un aumento de la rigidez, ya que aumenta la pendiente de la zona elástica de las curvas tensión-deformación (que puede verse más detalladamente en la Figura 6.4). Cuando las partículas están silanizadas este efecto no se observa. La tensión máxima se reduce ligeramente en todos los materiales compuestos. El material con 12% de partículas casi no tiene zona plástica, mientras que cuando las partículas están silanizadas es el que mayor zona de deformación plástica presenta.

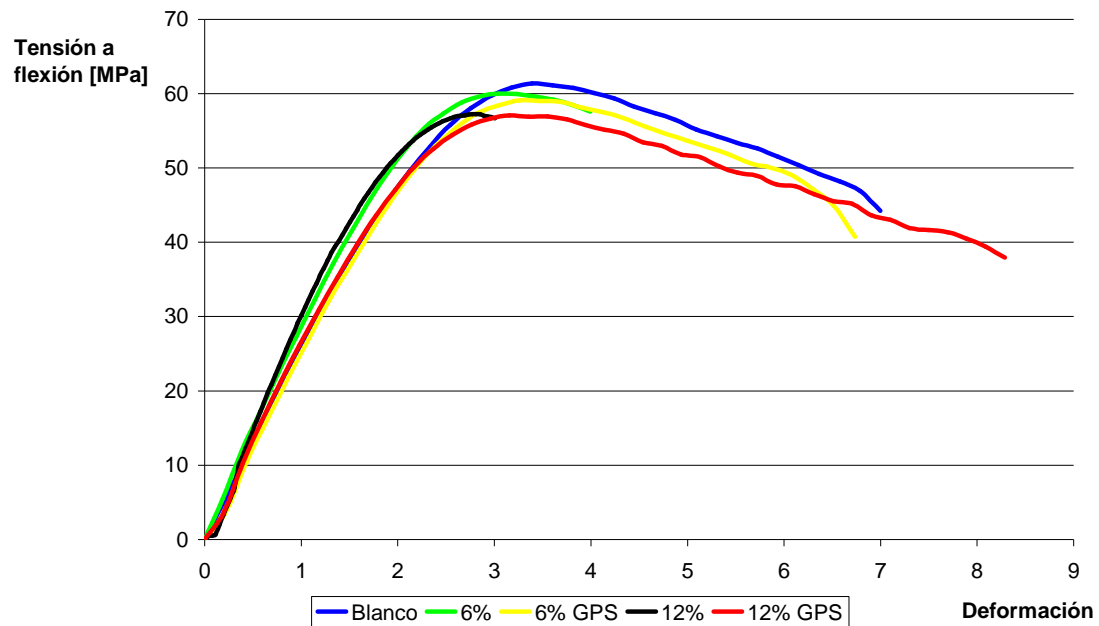


Figura 6.3. Comparativa de gráficas del ensayo de flexión.

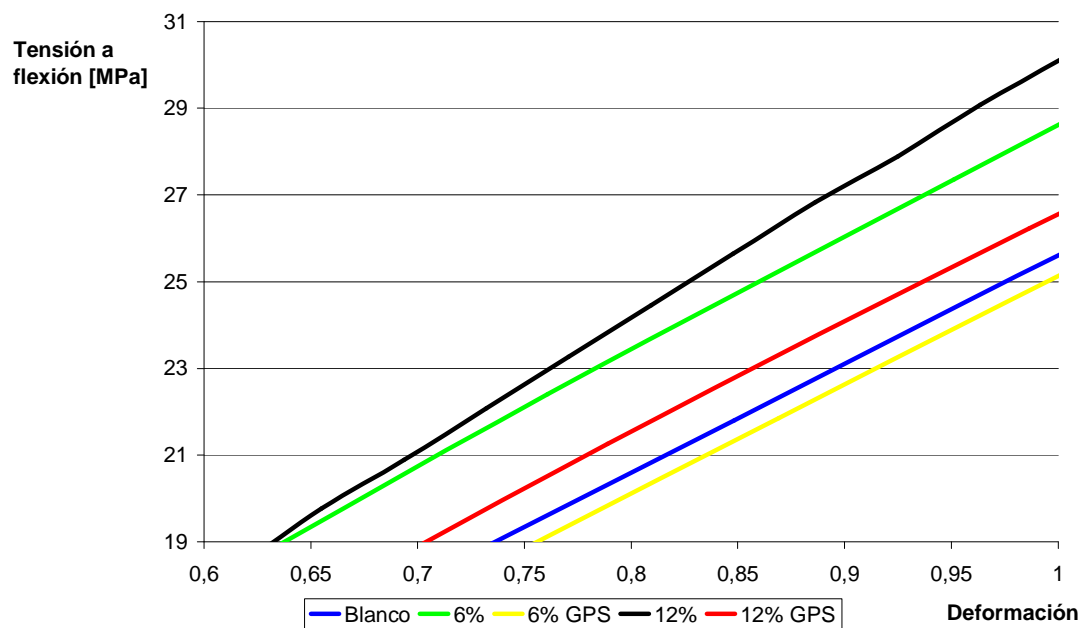


Figura 6.4. Detalle del gráfico del ensayo de flexión, pendientes de la zona elástica.



6.3. Estudio microestructural

En este capítulo se incluyen las micrografías realizadas con el SEM (explicado en 5.3.5), y con las que se puede hacer un estudio comparativo entre probetas ensayadas mediante el mismo procedimiento pero con distinta concentración de partículas, y entre probetas ensayadas mediante procedimientos distintos pero con idéntica concentración de partículas. Emplearemos varios grupos de micrografías comparativas, como complemento del estudio de densidades (donde se puede justificar el descenso de la densidad relativa, visualizando las oclusiones de aire, y donde además compararemos los tipos de fractura), y como comparación de concentración de partículas y grado de anclaje de las mismas con la matriz.

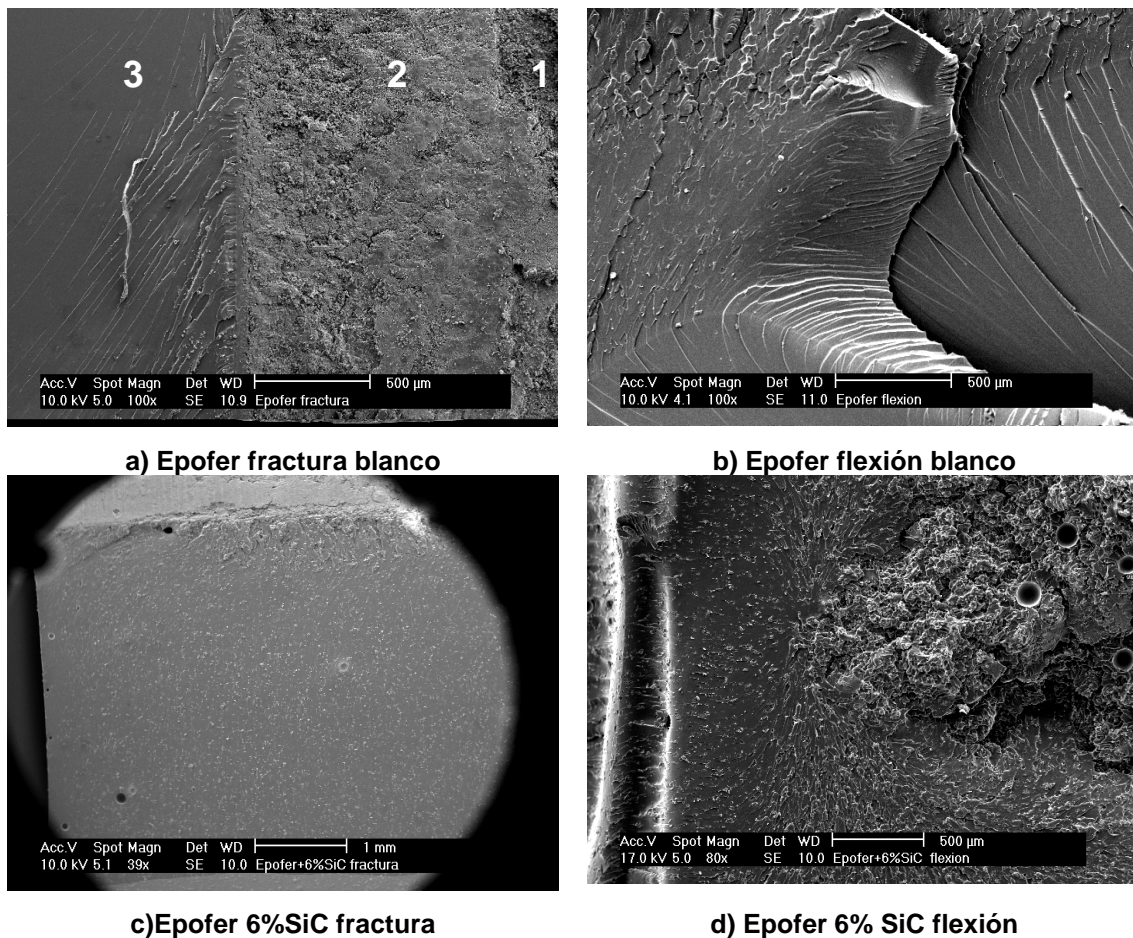


Figura 6.5. Micrografías comparativas.



En la Figura 6.5.a se tiene una muestra representativa del lote de probetas de resina sin refuerzo para el ensayo de fractura. Como ya se explicó a las probetas de este tipo de ensayo hay que practicarles una fisura inicial en dos fases diferenciadas, la primera realizada con la sierra puede apreciarse a la derecha de la micrografía (1), y a continuación y un poco más hacia el centro se ve la fisura efectuada con la cuchilla (2). La tercera zona, situada más a la izquierda, y separada por una línea vertical de separación (3), corresponde a la superficie de fractura donde se puede ver claramente el inicio de los planos de fractura hacia el interior, con una dirección oblicua y ordenada por las que se obtiene una fractura claramente frágil, ya que son largos y continuos.

En la Figura 6.5.b la probeta rompe de forma distinta aunque también se trate de la resina sin carga. Puede verse como se establecen varios planos de fractura diferenciados al no facilitar la aparición de grietas mediante la fisura inicial. Estos planos son muy grandes, observándose las estrías que demuestran una fractura claramente frágil. Lo que ocurre es que las grietas surgen en los distintos puntos de concentración de tensiones, desde los cuales evolucionan en varias direcciones y no desde la interfaz de la fisura inicial que se comentaba antes.

La Figura 6.5.c y la Figura 6.5.d son compuestos con 6% de refuerzo de partículas, la primera de fractura y la segunda de flexión. La forma de romper al compararlas es distinta, ya que de igual modo que antes, el inicio de la fractura se produce localizado en distintos puntos. Además, lo más importante es observar como las partículas de refuerzo evitan que los planos de fractura avancen de forma continua, incrementando en teoría la resistencia del material. Lo que pasa es que por la forma poligonal que tienen las partículas son puntos de acumulación de tensiones en sus aristas, provocando que los planos de fractura que llegan a estas partículas, se desvíen y multipliquen, provocando también una fractura frágil, pero menor que en la resina sin refuerzo. También se observa en la Figura 6.5.c y en la Figura 6.5.d, un aumento de la porosidad, debido a las oclusiones de aire (nuevos puntos de concentración de tensiones), y que afectará claramente a la densidad y por lo tanto a las propiedades mecánicas del compuesto.

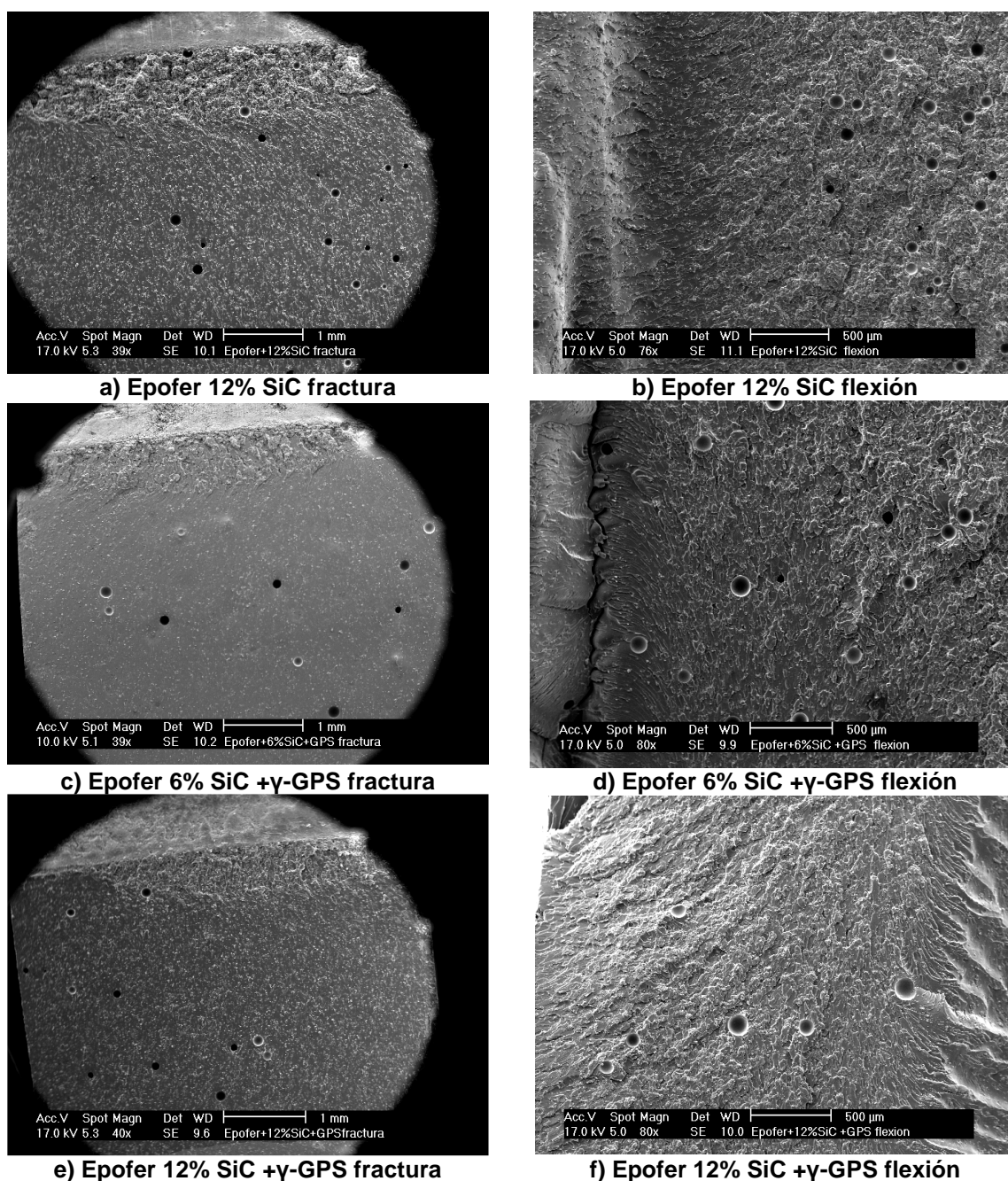


Figura 6.6. Micrografías comparativas.

En la Figura 6.6.a y en la Figura 6.6.b se tiene dos micrografías correspondientes a compuestos reforzados, esta vez con una concentración de partículas del 12%. Se observa en ambas un claro aumento de la proporción de carga, y una disminución del tamaño de los planos de fractura, que se encuentran más cantidad de partículas que les impiden avanzar. Además la porosidad aumenta observándose mayor número de oclusiones de aire.



Las micrografías de la Figura 6.6, Figura 6.6.d, Figura 6.6.e, y Figura 6.6.f corresponden a compuestos con partículas silanizadas. Al compararlas con las anteriores nos muestran un aumento de la porosidad, viéndose mucha más cantidad de oclusiones de aire, y que como se comentaba antes, serán claros puntos de concentración de tensiones.

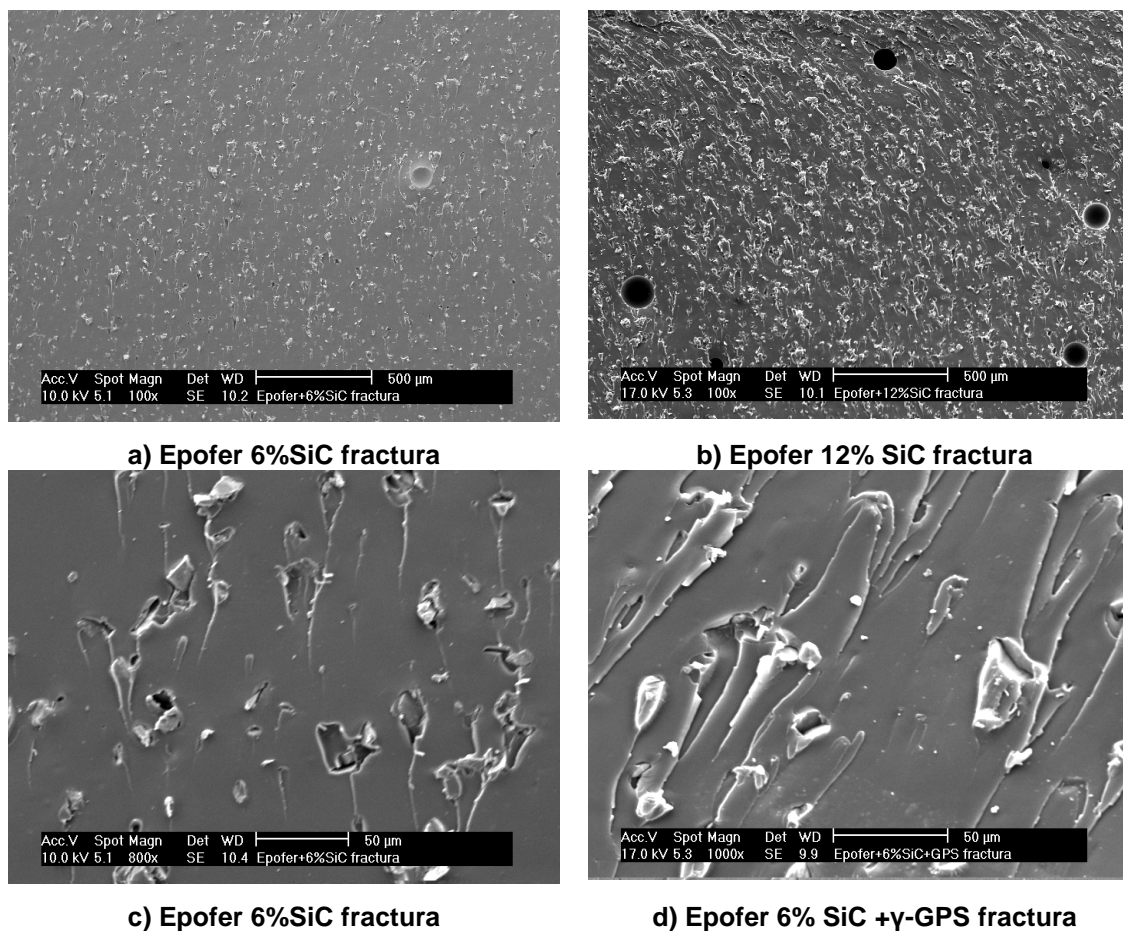


Figura 6.7. Micrografías de detalle.

En la Figura 6.7.a (6% de carga) y en la Figura 6.7.b (12% de carga) se observa de nuevo un incremento de partículas por unidad de superficie, que coincide con el aumento de la proporción de carga en las probetas. Además también es comprobable el aumento de oclusiones de burbujas de aire como se explicaba anteriormente. Observándose de nuevo una reducción de tamaño en los planos de fractura respecto a la resina cuanto mayor sea la proporción de carga.



Los fenómenos explicados anteriormente pueden observarse mejor en la Figura 6.7.c (6% de carga sin silanizar) y en la Figura 6.7.d (6% de carga silanizada), ya que al estar hechas con mayor zoom permiten comprobar más detalladamente la aparición de planos de fractura desde las aristas de las partículas, y la forma en que éstas impiden el crecimiento de dichos planos. En este caso se ve cómo al silanizar las partículas, éstas aumentan su grado de anclaje con la matriz, siendo más difícil su localización. En el caso de la Figura 6.7.c, existen microcavidades entre la partícula y el hueco donde está alojada, por lo que el esfuerzo se transmite por la pared de dicho hueco hasta el vértice de la partícula, donde surgen de nuevo desviándose en otras direcciones oblicuas, motivo por el cual el material debe resistir mayores solicitaciones. También se ve claramente en la Figura 6.7.d como las grietas, que antes simplemente se desviaban, en este caso y gracias a un mayor grado de anclaje de las partículas a la matriz, evolucionan menos, lo que teóricamente mejora la resistencia del material al estar las paredes de la partícula en contacto directo con la cavidad donde se alojan, que por fricción evita en mayor o menor medida dicha evolución.

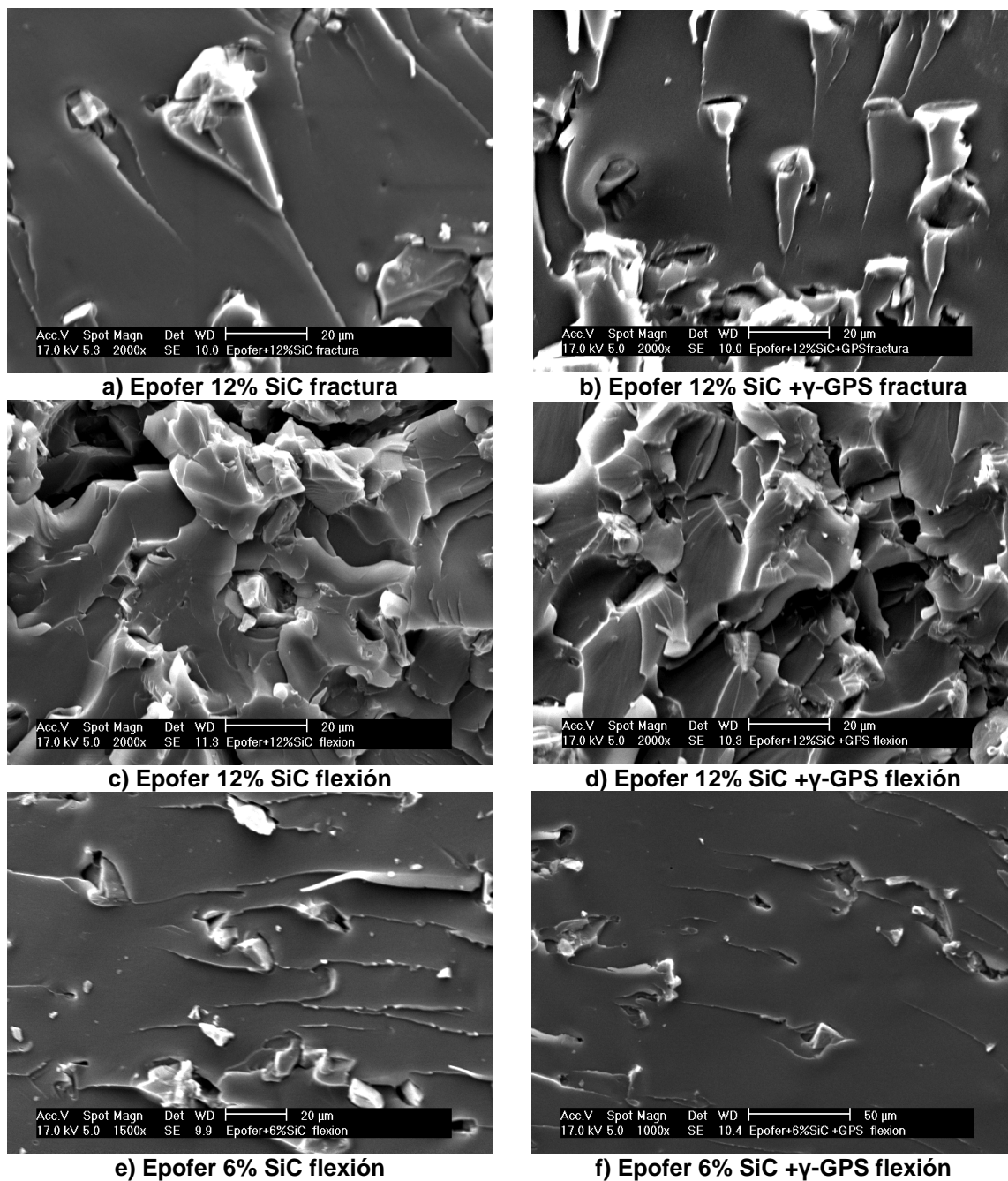


Figura 6.8. Micrografías de detalle.

La Figura 6.8.a y la Figura 6.8.b corroboran lo anteriormente explicado, pero de una forma mucho más detallada, ocurriendo un mayor grado de anclaje de las partículas y una reducción de los planos de fractura.



En el caso de la Figura 6.8.c y de la Figura 6.8.d se puede observar más claramente como gracias al silano las partículas de SiC quedan mejor recubiertas por la matriz mejorando las propiedades del compuesto. La silanización hace que una delgada capa de resina recubra al carburo de silicio, aunque éste sigue sin estar unido a la matriz. Esto se puede observar porque es más difícil encontrar las partículas, no se pueden ver tan claramente como cuando no están silanizadas. Además de esta comprobación, comparando la Figura 6.8.a y la Figura 6.8.c también observamos como el tipo de fractura es distinto en los dos tipos de ensayo, fractura y flexión, siendo en este último caso más difícil localizar las partículas de refuerzo, por tratarse de una fractura menos limpia que la anterior. La Figura 6.8.e y la Figura 6.8.f demuestran como gracias a las partículas de refuerzo el compuesto aumenta su resistencia, evitando que las grietas evolucionen en exceso provocando una fractura demasiado rápida.



7. CONCLUSIONES

Como conclusión de los ensayos realizados para este proyecto, explicaremos la influencia que ha tenido la proporción de carga de partículas, y el efecto del SiC en la resistencia a la fractura del material compuesto de matriz polimérica.

En vista de los resultados obtenidos se puede asegurar que el método utilizado para fabricar las probetas, aunque correcto, tiene fallos que provocan una excesiva cantidad de oclusiones de aire, aumentando la porosidad y comprometiendo la tenacidad del material. De esta manera lo que hacemos reforzando la matriz polimérica no es sino empeorar en cierto modo la resistencia para soportar las solicitaciones a las que se ve sometido, cuestión contraproducente para este proyecto. Si bien lo que se intentaba con estos ensayos era conseguir una mejora de las propiedades del compuesto, al final se ha conseguido lo contrario. Esto implica que el proceso de fabricación debe ser modificado de tal forma que tanto la carga con partículas cerámicas como el proceso de silanización de las mismas, sea beneficioso, consiguiendo aumentar la resistencia ante esfuerzos externos.

Las dimensiones de las probetas son correctas, ya que se han efectuado positivamente todas las comprobaciones que exige la norma. Del mismo modo los resultados obtenidos están dentro de lo considerado aceptable, ya que también han sido comprobados y comparados con los obtenidos en otros ensayos descritos en los antecedentes mencionados en este proyecto.

Respecto a las micrografías comentadas en el apartado anterior, las numerosas partículas de suciedad que quedaron atrapadas en la superficie de fractura podrían haberse evitado cortando de otra manera las probetas ya ensayadas, procedimiento necesario debido al reducido espacio disponible en el interior del SEM. Además es muy recomendable no tocar dichas superficies, hecho que seguramente fue complicado de evitar.

En resumen se puede decir que debido al método de preparación los resultados no han sido los esperados, ya que la resistencia del material disminuye y las partículas no aportan al material sus propiedades.



La silanización de las partículas de carburo de silicio no hace que el anclaje con la matriz sea el deseable debido a la diferencia en los coeficientes de dilatación, produciendo sólo una buena unión a una capa muy fina de la matriz. Esta falta de unión hace que la matriz no pueda transmitir los esfuerzos a las partículas.

En el apartado 8 se proponen algunas de las modificaciones posibles para optimizar el proceso de fabricación, y otras posibles líneas de trabajo futuras.



8. LINEAS DE TRABAJO FUTURAS

A la vista de los resultados expuestos podemos afirmar que sería muy interesante repetir la fabricación de las probetas incluyendo variaciones en alguna de las fases del proceso. Por ejemplo, se podría reducir la fase de homogeneización del compuesto, ya que al prolongarla estamos favoreciendo la oclusión de burbujas de aire en el interior de la probeta, lo cual es perjudicial tanto para el estudio de densidades, como para la resistencia de las probetas al ser ensayadas. Reduciendo el tiempo de esta fase seguramente no estaríamos comprometiendo la homogeneidad de la mezcla y sí reduciendo este factor negativo que se produce en esta fase.

Otra fase donde sería interesante realizar modificaciones sería en la fase en la que se practica la fisura inicial, escogiendo una sierra con un espesor menor que debilitase menos la probeta. Además aunque se solucionaron los problemas para realizar la grieta inicial con las cuchillas, sería interesante conseguir mayor precisión en esta fase.

La última fase donde sería recomendable introducir alguna modificación sería la de curado del compuesto. Al utilizar una resina de curado en condiciones ambientales, se producía la decantación por gravedad de parte de las partículas de refuerzo, lo que provocaba la disminución de la resistencia en determinadas zonas de la probeta. Esto podría evitarse realizando el curado de las probetas en un horno presurizado, reduciendo la fase de 24h a 15 minutos, lo que evitaría dicha decantación de partículas. Para ello seguramente sería recomendable cambiar el tipo de resina a otra más adecuada para este tipo de curado en condiciones distintas de las ambientales.

Por último podría realizarse un estudio idéntico variando la granulometría de las partículas, reforzando la resina con nanopartículas, realizándoles también un proceso de silanización para mejorar el grado de anclaje de éstas con la matriz.



9. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] William F. Smith, "Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales", 3ª ed., McGraw-Hill, 1998.
- [2] William D. Callister, Jr., "Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales", Tomo II, 1ª ed., Reverté, 2003.
- [3] Donald R. Askeland, The Science and Engineering of Materials, 2nd edition, Boston: PWS-KENT Publishing Company, 1989, p. 517.
- [4] L. R. G. Trebar, The Physics of Rubber Elasticity, 2ª edición, Oxford University Press, Oxford, 1958, p.47.
- [5] http://www.unitconversion.org/unit_converter/pressure-ex.html (14-6-2009).
- [6] J.C. del Real, M. Cano de Santayana, J. Abenojar, M.A. Martinez, "Effect of silane treatment on SiC particles used as reinforcement in epoxy resins", publicado en "The Journal of adhesion", volume 85, issue 6 June 2009, pages 287-301.
- [7] J. Abenojar, M. Pantoja, M.A. Martinez, M. Cano de Santayana, "Influencia del tamaño de partícula del carburo de silicio como refuerzo en adhesivos resistentes al desgaste", VII Jornadas sobre Adhesivos en EUROCOAT 2006. Barcelona, 4-5 octubre de 2006.
- [8] J. Abenojar, M.A. Martinez, F. Velasco, "Materiales polímero-cerámico utilizables como barnices resistentes al desgaste", Congreso nacional de materiales compuestos, Valencia 2005.
- [9] José López Gómez, "Comportamiento térmico y mecánico de un epoxi reforzado con partículas de ITO", PFC UC3M 2008, Leganés.
- [10] B.B. Johnsen, A.J. Kinloch, R.D. Mohammed, A.C Taylor, S. Sprenger, "Toughening mechanisms of nanoparticle-modified epoxy polymers", www.sciencedirect.com (15-12-2006), (polymer 48, pages 530-541).
- [11] Virginia Yong and H. Thomas Hahn, "Dispersant optimization using design of experiments for SiC/vinyl ester nanocomposites", nanotechnology 16 (2005), paginas 354-360. Online at www.stacks.iop.org/Nano/16/354.
- [12] Virginia Yong and H. Thomas Hahn, "Procesing and properties of SiC/vinyl ester nanocomposites", nanotechnology 15 (2004), paginas 1338-1343. Online at www.stacks.iop.org/Nano/15/1338.



- [13] <http://es.wikipedia.org/wiki/Resina> (01-05-2009),
- [14] M. E. Enrique Magariñoa, A. Ramírez de Arellano López, J. Martínez Fernández, K. C. Goretta, "PROPIEDADES MECÁNICAS DE CARBURO DE SILICIO POROSO DE ESTRUCTURA CELULAR ABIERTA". IIIV Congreso de Propiedades Mecánicas de Sólidos, Gandía 2002.
- [15] http://es.wikipedia.org/wiki/Carburo_de_silicio, (11-05-2009).
- [16] <http://www.textoscientificos.com/quimica/ceramicas-avanzadas/caracteristicas-ceramica-carburo-silicio>, (11-05-2009).
- [17] "Silane Coupling Agents, connecting across boundaries". Gelest Inc.
- [18] C.H. Wang, "Introduction to Fracture Mechanics". DSTO-GD-0103.
- [19] J.G. Williams, "A linear Elastic Fracture Mechanics (LEFM) Standard for Determining K_{IC} and G_{IC} for Plastics", Testing Protocol – March 1990, (<http://www3.imperial.ac.uk/meadhesion/testprotocols/lefm>), 10-05-2009.
- [20] Norma Española UNE 7540 de octubre de 1998.
- [21] www.feroca.es, (1-05-2009).
- [22] Internacional Standard ISO 13586:2000(E).
- [23] Norma americana ASTM D 5045-99 (2006).
- [24] Norma española UNE-EN ISO 12737 de julio de 2006.
- [25] Norma española UNE-EN ISO 178:2003/A1 de septiembre de 2005.
- [26] Norma española UNE-EN ISO 178 de mayo de 2003.
- [27] "Guía Práctica para la realización de la medida y el cálculo de errores", Dpto. de Física de la UC3M. 2002.



10. ANEXOS

10.1. Silicona, moldes para fabricación de probetas

El Caucho para la fabricación de moldes SILASTIC 3481 es un material de dos componentes, consistente en una base SILASTIC 3481 que, al mezclarla con el agente de curado SILASTIC 81, cura a la temperatura ambiente mediante una reacción de condensación. En el molde de silicona curada pueden colarse o inyectarse diversos materiales, en nuestro caso para fabricar las probetas. Sus propiedades se detallan a continuación:

Propiedad	Unidades	Valor
Base		
Viscosidad	mPa.s	130.000
Color		Beige
Agente de curado		
Color		Azul Real
Mezcla de Base y Agente de Curado (100:10 en peso)		
Viscosidad	mPa.s	90.000
Tiempo de aplicación	minutos	60
Curado durante 24 horas a 25°C (77°F)		
Dureza (Shore A)		59
Resistencia a la tracción	MPa	4,5
Alargamiento de rotura	%	250
Resistencia al desgarre	kN/m	16
Densidad relativa a 25°C (77°F)		1,29
Contracción lineal	%	<0,1

Figura 10.1. Tabla de propiedades de la silicona.



Figura 10.2. Silicona.



10.2. Propiedades postcurado de la resina epoxi

DATOS TECNICOS DE LA MEZCLA*

Proporción de la mezcla en peso.....	EX401 100 partes	E-432 32 partes
Color.....	Amarillento	
Viscosidad Brookfield , cps.....	1300	
Densidad, gr/cm ³	1,08	
Tiempo de trabajo, minutos.....	90	
Tiempo de curado, horas.....	18-24	
Máxima Exoterma, °C.....	40	

CARACTERÍSTICAS DE LA RESINA CURADA

Dureza Shore D.....	80
Contracción lineal, %.....	0,1
Elongación a la rotura, %.....	6,20
Absorción de Agua, UNE 53028, %.....	0,035
Resistencia a la Compresión, ASTM D-695, Kg/cm ²	580
Resistencia a la Flexión, ASTM D-790, Kg/cm ²	570
Resistencia a la Tracción, ASTM D-638, Kg/cm ²	460

*Ensayo realizado a 25° C sobre una masa de 100 gr.

La presente información corresponde a experiencias y se suministra únicamente a título informativo.

Figura 10.3. Datos y características de la resina curada.



Figura 10.4. Kit resina + agente de curado.



10.3. Propiedades del SiC

Propiedad	Modo de densificación del material				
	Enlazado por reacción	Alfa sinterizado	Beta sinterizado	por presión en caliente (Al_2O_3)	Sinterizado (Y_2O_3)
Densidad, kg/m^3	3.1	3.1	3.0	3.3	3.2
Dureza, kg/mm^2	1620	2800		2400	
Resistencia a la torsión, MPa a 25°C	245	460	490	702	917
Módulo de Young, GPa	383	410	372	446	
Índice de Poisson, GPa	0.24	0.14	0.16	0.17	
Coefficiente de expansión térmica, $\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$	4.8	4.02	4.4	4.6	
Coefficiente de conductividad térmica, $\text{W}/(\text{mK})$ a 25°C	135	126	71	80	

Figura 10.5. Tabla de propiedades del SiC.



10.4. Formulación y propiedades de los silanos

Chemical Description	Structure	Functional Group	
		With Polymer	With Substrate
3-Chloropropyltrimethyl oxysilane	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Chloro	Methoxy
Vinyltriethoxysilane	$\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	Vinyl	Ethoxy
γ -Methylacryloxypropyl trimethoxysilane	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_2=\text{C} - \text{C} - \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \end{array}$	Methacryloxy	Methoxy
γ -Glycidoxypropyl trimethoxysilane	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Aliphatic epoxide	Methoxy
γ -Mercaptopropyl trimethoxysilane	$\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	mercapto	Methoxy
γ -Aminopropyltriethoxy silane	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	Amino	Ethoxy
N- β -(Aminoethyl) aminopropyl trimethoxysilane	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Amino diamino	Methoxy

Figura 10.6. Formulación de los silanos.

Description:	Ethyltrimethoxysilane; 97% (contains chlorosilanes for stabilisation)
Product no.:	AB111141
Molecular Formula:	$\text{C}_5\text{H}_{14}\text{O}_3\text{Si}$
CAS No.:	[5314-55-6]
Melting point:	
Boiling point:	
Flash point:	
Density:	0.94 g/cm ³
UN no.:	1993
EINECS:	226-172-9
Molecular weight:	150.25 g/mol
R:	10-36/37/38
S:	16-26-36/37/39

Figura 10.7. Propiedades de los silanos.



10.5. Útiles y aparatos de medida



Figura 10.8. Agitador mecánico.



Figura 10.9. Báscula de precisión.



Figura 10.10. Centrifugadora.



Figura 10.11. Horno presurizado.

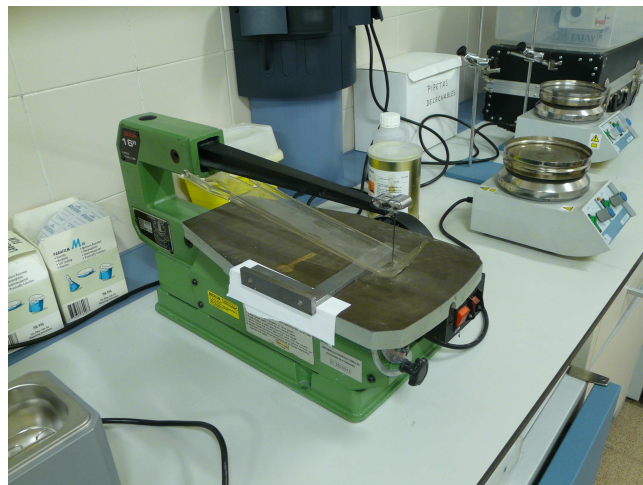


Figura 10.12. Sierra de corte.



10.6. Cálculo de los factores de calibración $f(a/w)$ y $\Phi(a/w)$

Para calcular los valores de f y Φ conocido $0 < \alpha = a/w < 1$ conviene interpolar en la tabla:

α	f	ϕ
0,05	2,50	1,502
0,10	3,39	0,857
0,15	4,07	0,641
0,20	4,70	0,526
0,25	5,36	0,449
0,30	6,09	0,391
0,35	6,93	0,345
0,40	7,93	0,307
0,45	9,14	0,275
0,50	10,65	0,246
0,55	12,57	0,220
0,60	15,09	0,195
0,65	18,51	0,170
0,70	23,40	0,145
0,75	30,84	0,120
0,80	43,21	0,096
0,85	66,76	0,072
0,90	123,30	0,049
0,95	351,62	0,025

Figura 10.13. Tabla de valores de α , f y Φ .

Las ecuaciones utilizadas para calcular los valores de la tabla son:

$$f = 6\alpha^{1/2} \frac{1,99 - \alpha(1-\alpha)(2,15 - 3,93\alpha + 2,7\alpha^2)}{(1+2\alpha)(1-\alpha)^{3/2}}$$

$$\phi = \frac{A + 18,64}{dA/d\alpha}$$

$$A = \frac{16\alpha^2}{(1-\alpha)^2} (8,9 - 33,717\alpha + 79,616\alpha^2 - 112,952\alpha^3 + 84,815\alpha^4 - 25,672\alpha^5)$$

$$\begin{aligned} \frac{dA}{d\alpha} = & \frac{16\alpha^2}{(1-\alpha)^2} (-33,717 + 159,232\alpha - 338,856\alpha^2 + 339,26\alpha^3 - 128,36\alpha^4) + \\ & + 16 \frac{[2\alpha(1-\alpha) + 2\alpha^2]}{(1-\alpha)^3} (8,9 - 33,717\alpha + 79,616\alpha^2 - 112,952\alpha^3 + 84,815\alpha^4 - 25,672\alpha^5) \end{aligned}$$